

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 240, Heft 1

9. Dezember 1938

Über ein natürliches periodisches System der nichtionogenen Verbindungen

2. Mitteilung

Von J. N. FRERS

In der ersten Mitteilung¹⁾ wurden die Grundsätze entwickelt, nach denen sich eine natürliche Ordnung der nichtionogenen Verbindungen aufbauen läßt. Voraussetzung für die Möglichkeit des Aufbaues eines natürlichen periodischen Systems der nichtionogenen Verbindungen waren zwei Annahmen. Einmal sollte eine einfache nichtionogene Bindung stets durch zwei Elektronen, von denen eines vom Zentralatom, das andere vom angelagerten Atom stammt, bewirkt werden. Diese sogenannte Zweierregel sollte unbedingte Gültigkeit haben, was in Übereinstimmung mit heute wohl allgemein anerkannten Annahmen ist. Dagegen sollte die sogenannte Achterregel in ihrer Bedeutung stark eingeschränkt werden. Die Elektronenkonfiguration der Edelgase ist zwar besonders stabil, eine natürliche Systematik ließ sich aber nur unter der Annahme durchführen, daß unter gewissen Bedingungen auch die Konfigurationen der Elektronen der übrigen Elemente in den Verbindungen stabil sind. Das ordnende Prinzip des Systems war die Elektronenzahl des Zentralatoms, eine Zahl, die man nach einem ganz bestimmten Verfahren erhält. Diese lediglich dem Zentralatom zukommende Zahl von Elektronen sollte bestimmend sein für die Konfiguration der äußeren Elektronen des Zentralatoms und damit bestimmend für die Valenzbetätigung. Die Elektronen der angelagerten Atome, die zum Zentralatom in Beziehung stehen, wurden also im Gegensatz zu anderen Auffassungen nicht zur Hülle des Zentralatoms gerechnet.

Das Ergebnis der Ordnung der Verbindungen nach der Elektronenzahl des Zentralatoms war ein natürliches periodisches System, dem, falls es existiert, in Analogie zum natürlichen periodischen System

¹⁾ J. N. FRERS, Z. anorg. allg. Chem. 186 (1930), 145; vgl. hierzu auch Z. angew. Chem. 41 (1928), 1111.

der Elemente eine ganz außerordentliche Bedeutung zukommen muß. Als Beweis für das Vorliegen eines natürlichen periodischen Systems werden folgende Tatsachen angesehen.

1. Die nichtionogenen chemischen Verbindungen lassen sich ausnahmslos in das natürliche periodische System der Elemente einordnen.

2. Im einzelnen zeigen alle einem bestimmten Bezugselement zugeordneten Verbindungen ähnliche Valenzbetätigung wie das Bezugselement. Ist z. B. die Valenzbetätigung des Bezugselementes paarig bzw. unpaarig, so ist die Valenzbetätigung der ganzen Verbindungsgattung paarig bzw. unpaarig. Jeder Gattung kommt in Übereinstimmung mit der Valenzbetätigung des Bezugselementes eine bestimmte Maximalvalenz zu.

3. Allgemein zeigt die Systematik in Übereinstimmung mit den Tatsachen klar, daß die Welt der Verbindungen diskontinuierlich ist, d. h. daß bestimmte Verbindungsstufen bevorzugt werden.

4. Auf Grund der Systematik ist man in der Lage, in geeigneten Fällen eine Voraussage über Existenz und Beständigkeit von Verbindungen zu treffen.

5. Die Valenzbetätigung in den Verbindungen wird auf die Elektronenanordnung ihrer Bausteine, der Atome, zurückgeführt.

6. Auf Grund der Systematik ergibt sich, daß die Welt der Verbindungen in ein Minimum unabhängiger Ganzheiten eingeteilt werden kann. Alle chemischen Verbindungen bilden nämlich eine einzige große Ganzheit.

Zur näheren Erläuterung von Punkt 6 sei folgendes bemerkt. Das System wurde zunächst als ein System der nichtionogenen Verbindungen bezeichnet. Da jedoch alle Ionen als selbständige Verbindungen betrachtet werden, lassen sich auch alle ionogenen Verbindungen einordnen. Alle nichtionogenen Haupt- und Nebervalenzverbindungen lassen sich ebenfalls einordnen. Die Unterschiede zwischen diesen beiden letzteren Verbindungsgruppen sind nicht qualitativer, sondern quantitativer Natur. Somit bleibt von den vier großen scheinbar unabhängigen Ganzheiten der chemischen Verbindungen nur noch das scheinbar unabhängige Teilreich der intermetallischen Verbindungen bestehen. Weiter unten wird gezeigt werden, daß auch die intermetallischen Verbindungen sich in das System einordnen lassen. Die chemischen Verbindungen erscheinen also als eine einzige Ganzheit. Es gibt daher auch kein System der Verbindungen, das natürlicher sein könnte als das hier an-

gegebene, weil offensichtlich ein Maximum an natürlichen Beziehungen der einzelnen Teilreiche der Verbindungen untereinander aufgedeckt worden ist.

Die Möglichkeit der Einordnung des gesamten Reiches der Verbindungen in ein einziges System wurde in der Hauptsache durch eine Abkehr von den klassischen Wertigkeitsannahmen für die einzelnen Atome in den Verbindungen erkaufte. Es soll hier daher zunächst auf neuere physikalische Untersuchungen, insbesondere optischer Natur, hingewiesen werden, die eine Stütze für die von der neuen Systematik geforderten Wertigkeiten der Atome in den Verbindungen bilden.

I. HANSEN-DAMASCHUN¹⁾ hat durch vergleichende Intensitätsmessungen der RAMAN-Linien die Natur einiger typischer anorganischer Komplexverbindungen aufgeklärt. Das Ergebnis wird in der letzten Arbeit folgendermaßen zusammengefaßt: Die Bindung in den Anionen der Sauerstoffsäuren ist bei den einzelnen Säuren untereinander sehr ähnlich, sie steht dem homöopolaren Bindungstyp nahe. Die untersuchten Koordinationskomplexe der NH_3 -Gruppe sind dagegen vom homöopolaren Bindungstyp weiter entfernt. Die folgende Tabelle gibt Zahlen als Maß für den polaren Charakter der Bindung der untersuchten Stoffe an. Für die Bindung der Vergleichssubstanz Benzol ergibt sich die Zahl 1, für rein polare Bindung ∞ .

Tabelle der Ergebnisse der Untersuchungen von I. HANSEN-DAMASCHUN

Ionen	Polarer Charakter	Ladung des Zentralatoms	
		Klassische Annahme	Folgerung aus der Systematik
ClO_4'	2,1	+7	-1
NO_3'	3,0	+5	-1
SO_4''	3,1	+6	-2
CO_3''	7,2	+4	-2
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_6''$	9,8	+2	+2
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_8''$	17	+2	+2

Außerdem wurde in der ersten Arbeit festgestellt, daß einige komplexe Ammoniakate und Cyanide dem unpolaren Typ nahe-stehende Verbindungen sind.

Zu diesen Untersuchungsergebnissen ist folgendes zu bemerken. Der polare Charakter der in der Tabelle angeführten Ionen nimmt zu vom ClO_4' -Ion zum $\text{Cd}(\text{NH}_3)_8''$ -Ion. Auf Grund der klassischen

¹⁾ Z. physik. Chem. Abt. B 16 (1932), 81; 22 (1933), 97.

Wertigkeitsannahmen für die Zentralatome müßte der Gang des polaren Charakters der Ionen gerade umgekehrt sein. Dagegen ist der Gang der Wertigkeiten der Zentralatome, der sich auf Grund der natürlichen Systematik ergibt, gleichlaufend mit dem Ansteigen des polaren Charakters, das sich auf Grund der physikalischen Untersuchungen ergibt. Allerdings steigt die Wertigkeit der Zentralatome, die sich auf Grund der Systematik ergibt, nur von eins auf zwei. Der polare Charakter einer Verbindung wird aber bekanntlich außer durch die Ladung der einzelnen Atome durch die Deformation der Elektronenhüllen bedingt. Da die Zunahme des polaren Charakters der Ionen stärker ist als der Zunahme der Ladung der Zentralatome entspricht, wird diese Zunahme offenbar mitbedingt durch die abnehmende Deformation der Elektronenhüllen. Aus demselben Grunde ist auch durchaus verständlich, daß die Ionen mit positiv geladenen Zentralatomen, die bekanntlich am wenigsten deformierbar sind, den stärksten polaren Charakter haben.

In dieselbe Richtung weist eine Untersuchung von G. Joos und K. SCHNETZLER¹⁾. Auf Grund der Untersuchung der Absorptionsspektren von Chromkomplexsalzen wurde in dieser Arbeit festgestellt, daß die Cyan- und Rhodankomplexe des Chroms dem unpolaren Bindungstyp nahe kommen.

Die sehr umfangreichen Ergebnisse der Untersuchung der RAMAN-Spektren von chemischen Verbindungen²⁾ sollen hier zunächst nicht weiter ausgewertet werden. Es hat aber den Anschein, daß diese Untersuchungen übereinstimmend zeigen, daß z.B. die Komplexverbindungen einen weit weniger polaren Charakter haben, als man auf Grund der klassischen Wertigkeitsannahmen annehmen müßte. Dies Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den aus der natürlichen Systematik folgenden Wertigkeitsannahmen.

Eine weitere starke Stütze für die aus der neuen Systematik folgenden Wertigkeitsannahmen der Atome in den Verbindungen bilden die Untersuchungen der K-Röntgenabsorptionsspektren. Besonders A. E. LINDH³⁾ und O. STELLING⁴⁾ haben zahlreiche derartige

¹⁾ G. JOOS u. K. SCHNETZLER, Z. physik. Chem. Abt. B 20 (1933), 1.

²⁾ Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Ergänzungsband.

³⁾ A. E. LINDH, Handb. d. Exp.-Phys. von WIEN-HARMS, Bd. 24, 2. T., 281, Leipzig 1930. Weitere Literatur vgl. dort!

⁴⁾ O. STELLING, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 36 (1930), 605; Z. physik. Chem. Abt. B 7 (1930), 210; 16 (1932), 303; 24 (1934), 282. Weitere Literatur vgl. dort!

Experimentaluntersuchungen ausgeführt. O. STELLING fand an einer großen Reihe von Komplexverbindungen, die Chlor im Komplex enthielten, zwei Absorptionskanten, deren Wellenlängen im großen und ganzen mit den für das freie Element gefundenen übereinstimmen. Er nimmt infolgedessen an, daß das Chlor in diesen Verbindungen homöopolar gebunden ist und daß keine Chlorionen in den betreffenden Komplexen vorhanden sind, sondern daß das Chlor ungeladen ist. Bei Verbindungen, die lediglich ionogenes Chlor enthielten, fand STELLING nur eine Absorptionskante. Wenn man in Analogie zu diesem durch umfangreiches experimentelles Material belegten Befund annehmen würde, daß in allen komplexen Halogenverbindungen das Halogen ungeladen ist, so hätte man die Ladungsverteilung innerhalb der Halogenkomplexe, die sich auch auf Grund der natürlichen Systematik ergibt. Damit hätte ein sehr großer Teil aller Komplexverbindungen eine Ladungsverteilung, die in voller Übereinstimmung mit den Forderungen der Systematik ist.

Bei den Chloriden CrCl_3 , FeCl_3 , FeCl_2 , MnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 und CdCl_2 wurde von STELLING eine Struktur der Absorptionsspektren gefunden, die mit der von LINDH beim freien Chlor gefundenen übereinstimmt. Wir haben es hier also offenbar mit nichtionogenen Chloriden zu tun. Zumindest muß man annehmen, daß die nichtionogene Form dieser Chloride mit der ionogenen im Gleichgewicht steht.

Wenn weiter bei gewissen höheren Metalloxyden, z. B. TiO_2 und V_2O_5 , von LINDH dieselbe Absorptionskante wie bei den freien Elementen gefunden wurde, so liegt das durchaus im Sinne der Systematik, gemäß der diese Verbindungen nichtionogen sind und daher ungeladenes Metall enthalten.

Bei der Deutung der K-Röntgenabsorptionsspektren treten mancherlei Schwierigkeiten auf. Wie die aus der Systematik folgenden Wertigkeitsannahmen dazu beitragen können, diese Schwierigkeiten zu beheben, sei an einem Beispiel klargemacht. A. E. LINDH¹⁾ untersuchte als erster die Absorptionsspektren des Schwefels und der Schwefelverbindungen. Einige Ergebnisse seiner Untersuchungen sind folgende.

Für einige ionogene Sulfide konnte, trotzdem das Absorptionsspektrum die „Sulfatkante“ zeigte, keine Spur von Sulfat nachgewiesen werden. LINDH meint, daß dieser letzte Umstand es zweifelhaft macht, ob diese Feinstruktur den Verunreinigungen zuzuschreiben ist oder nicht.

¹⁾ A. E. LINDH l. c., S. 288: Compt. rend. 175 (1922), 25.

Die Wellenlängen der Nebenkanten der Sulfite sind dieselben wie diejenigen der Hauptkanten der Sulfate. Ob das Auftreten dieser Nebenkanten einer Oxydation während der Bestrahlung oder Verunreinigungen durch Sulfate zuzuschreiben war, konnte nicht entschieden werden.

Das Absorptionsspektrum von SO_2 und ebenso das von H_2S zeigt ähnliche Absorptionskanten wie der elementare Schwefel¹⁾.

Diese experimentellen Befunde werden sofort verständlich, wenn man die aus der Systematik sich ergebenden Wertigkeiten des Schwefels einer vergleichenden Betrachtung zugrunde legt. Da nach diesen Annahmen der Schwefel sowohl in den ionogenen Sulfiden wie auch in den Sulfiten und Sulfaten negativ zweiwertig ist, wäre das Auftreten derselben Kante, eben der „Sulfatkante“, in allen diesen Verbindungen durchaus verständlich. Die nicht-ionogenen Sulfide bilden eine Gruppe für sich. Im H_2S , dem SO_2 und dem elementaren Schwefel haben wir den Schwefel ungeladen anzunehmen. Daher würde sich das Auftreten ähnlicher Absorptionskanten auch hier erklären lassen.

O. STELLING²⁾ hat weiter eine große Zahl von Phosphorverbindungen röntgenographisch untersucht. Wenn man die klassischen Wertigkeitsannahmen hinsichtlich des Phosphors in diesen Verbindungen aufrecht erhält, läßt sich ein Zusammenhang zwischen der Ladung des Phosphoratoms und der K-Absorptionsgrenze nicht feststellen. Legt man einer vergleichenden Betrachtung aber die aus der Systematik folgenden Wertigkeiten des Phosphors zugrunde, so tritt der Zusammenhang zwischen der Wertigkeit des Phosphors und der Lage der K-Absorptionsgrenze klar in Erscheinung, wie die folgende Tabelle zeigt. In der Tabelle sind lediglich einige besonders einfache Phosphorverbindungen angeführt, deren Konstitution feststeht. Der Gang der Absorptionskanten in den Verbindungen, die ungeladenen Phosphor enthalten, ist auf den wechselnden Gehalt dieser Verbindungen an Sauerstoff und Schwefel zurückzuführen.

Insgesamt darf man erwarten, daß weitere röntgenographische Untersuchungen ähnlicher Art uns entscheidende Aufklärung über die Ladungsverteilung in den chemischen Verbindungen bringen

¹⁾ Vgl. hierzu LINDH l. c., S. 291, Tab. 82.

²⁾ O. STELLING, Z. anorg. allg. Chem. **131** (1923), 48; Z. physik. Chem. **117** (1925), 161, 175, 194; Dissertation Lund (1927).

K-Absorptionsgrenzen

einiger besonders einfacher von STELLING untersuchter Phosphorverbindungen

Stoff	Wertigkeit des Phosphors gemäß System	K in X-Einheiten	Klassische Wertigkeitsannahme
PO_4''' . . .	-3	5750,7	+5
HPO_3'' . . .	-2	5754,1	+3
$\text{H}_2\text{PO}_2'$. . .	-1	5757,5	+1
$\text{PO}_3'^{1)}$. . .	—	—	—
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$. .	0	5759,9	+3
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$. .	0	5760,4	-1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS}$. .	0	5763,2	-1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$. .	0	5767,6	-3
P (gelb) . . .	0	5776,9	0

werden und damit gleichzeitig die experimentellen Unterlagen für die vorliegende Systematik wesentlich erweitern werden.

Von den experimentellen Unterlagen rein chemischer Natur, die einen besonders augenfälligen Beweis für die Richtigkeit der Systematik liefern, soll zunächst die mehr oder minder große Beständigkeit der Komplexverbindungen behandelt werden, für die unter anderem die Beständigkeitskonstante ein Maß ist.

Die Bildung und Beständigkeit von Komplexverbindungen hat zuerst KOSSEL mit Hilfe seiner bekannten Theorie auf der Grundlage der Annahme elektrostatischer Kräfte anschaulich zu deuten versucht. Andere Autoren²⁾ haben KOSSEL's Ansätze verfeinert durch Mitberücksichtigung der Größenverhältnisse und der Polarisierbarkeit der Atome und Ionen. Es zeigte sich bei diesen Rechnungen, daß in vielen Fällen einem modellmäßig berechneten Maximum der Bildungsenergie eine besondere Beständigkeit der betreffenden Komplexverbindung entspricht. Die elektrostatische Auffassung vom Wesen der koordinativen Bindung braucht jedoch nicht unbedingt im Gegensatz zu der hier vertretenen Auffassung der koordinativen Bindung als nichtionogene Bindung zu stehen. In Komplexverbindungen mit kleiner Beständigkeitskonstante werden ionogene und nichtionogene Form der Verbindung miteinander im Gleichgewicht stehen. Allerdings sollte die Auffassung von Komplexverbindungen mit großer Beständigkeitskonstante als nichtionogene Verbindungen

¹⁾ Metaphosphate sind polymerisiert, daher zum Vergleich nicht verwendbar.

²⁾ Vgl. hierzu: A. MAGNUS, Z. anorg. allg. Chem. **124** (1922), 289; H. REMY u. L. PELLENS, Ber. deutsch. chem. Ges. **61** (1928), 862; H. REMY u. G. LAVES, Ber. deutsch. chem. Ges. **66** (1933), 401 u. 571; F. J. GARRICK, Philos. Mag. J. Sci. (7) **14** (1932), 914.

fruchtbringender sein und den experimentellen Tatsachen mehr Rechnung tragen.

Es soll nun hier gezeigt werden, wie man unabhängig von jeder Rechnung lediglich auf Grund der systematischen Einordnung einer Verbindung zu einem Urteil über Beständigkeit oder Unbeständigkeit einer Verbindung kommen kann. Charakteristisch für die einzelnen Verbindungsgattungen in der vorliegenden Systematik ist unter anderem, daß die Valenzbetätigung einer bestimmten Gattung paarig oder unpaarig ist, je nachdem ob die Elektronenanordnung in der äußeren Schale des Bezugselementes in energetischer Hinsicht paarig oder unpaarig ist. Zeigt sich nun, daß eine bestimmte entweder reale oder gedachte Verbindung, deren Zentralatom eine paarige Anzahl von Valenzen betätigt, einer Gattung zugeordnet werden muß, die bevorzugt unpaarige Valenzbetätigung zeigt und umgekehrt, so ist die betreffende Verbindung unbeständig. Diese Unbeständigkeit kann verschiedenen Grad haben. Eine gewisse Labilität des Elektronengebäudes einer Verbindung zeigt sich schon darin, daß dieselbe tief gefärbt ist. Weitergehende Unbeständigkeit führt dazu, daß die Verbindung nur unter ganz besonderen Bedingungen darstellbar ist, oder auch schließlich dazu, daß sie gar nicht existiert.

Die einwertigen Quecksilberionen neigen im Gegensatz zu den zweiwertigen sehr wenig zur Komplexbildung. Diese bekannte experimentelle Tatsache kann man auf Grund der Systematik leicht verstehen. Der Komplex $(\text{HgX}_2)'$ ($\text{X} = \text{Halogen}$) muß z. B. bei der Verbindungsgattung Thallium eingeordnet werden. Die Gattung Thallium aber betätigt vorzugsweise unpaarige Valenzen, daher ist diese Verbindung unbeständig. Die Verbindung $(\text{HgX}_3)''$ gehört in die Gattung Blei mit vorzugsweise paariger Valenzbetätigung, daher ist sie unbeständig. Die Ionen $(\text{HgX}_3)'$ bzw. $(\text{HgX}_4)''$ lassen sich dagegen in die Gattungen Thallium bzw. Blei vernünftig einordnen, womit ihre Beständigkeit verständlich wird.

Alle Komplexsalze des vierwertigen Antimons¹⁾ vom Typ $(\text{SbX}_6)''$ sind tief dunkelviolettfärbend. Die komplexen Verbindungen des drei- und fünfwertigen Antimons sind dagegen, wenn überhaupt, dann nur sehr schwach gefärbt. Die Verbindung $(\text{SbX}_6)''$ gehört in die Gattung Jod. Da die Gattung Jod bevorzugt unpaarige Valenzen

¹⁾ Vgl. hierzu: R. F. WEINLAND u. H. SCHMID, Ber. dtsch. chem. Ges. 38 (1905), 1080.

betätigt, ist die obenerwähnte Antimonverbindung unbeständig, was in der tief dunklen Färbung zum Ausdruck kommt. Dagegen sind z. B. zu derselben Gattung gehörende Verbindungen vom Typ $(\text{SbX}_5)''$ farblos.

Die komplexen Ionen $(\text{PdCl}_5)''$ und $(\text{PtCl}_5)''$ ¹⁾ sind stark gefärbt und leicht zersetzlich. Sie zersetzen sich in die Ionen $(\text{MeCl}_6)''$ bzw. $(\text{MeCl}_4)''$. Diese Tatsache wird verständlich, weil die erste Verbindung zur Gattung Kadmium und die zweite zur Gattung Quecksilber gehört, beides Verbindungsgattungen mit bevorzugt paarweiser Valenzbetätigung.

Das Ion $[\text{Co}(\text{CN})_6]'''$ ist sehr unbeständig und hat in Lösung ein ausgesprochenes Bestreben, in das Ion $[\text{Co}(\text{CN})_6]''$ überzugehen. Diese bekannte experimentelle Tatsache läßt sich mittels der Systematik leicht deuten. Die erstgenannte Verbindung gehört zur Gattung Gallium, die zweite Verbindung zur Gattung Zink. Die Gattung Gallium ist aber bestrebt, im Maximum 3 Valenzen zu betätigen. Verbindungen dieser Gattung, deren Zentralatome mehr Valenzen betätigen, sind also unbeständig. Dagegen betätigt die Gattung Zink eine paarige Anzahl von Valenzen, und zwar im Maximum sechs. Der Komplex $[\text{Co}(\text{CN})_6]''$ läßt sich in die Gattung Zink also vernünftig einordnen.

Komplexe Halogenverbindungen des zweiwertigen Kupfers vom Typ $(\text{CuX}_4)''$, die ebenfalls zur Gattung Gallium gehören, sind unbeständig und zersetzen sich beim Erhitzen leicht durch Abgabe von Halogen oder auf andere Weise, da die maximale Valenzzahl dieser Gattung überschritten wird. Dagegen sind die ebenfalls zur Gattung Gallium gehörenden Komplexe des einwertigen Kupfers vom Typ $(\text{CuX}_3)''$ beständig, da die Gattung Gallium danach strebt, im Maximum 3 Valenzen zu betätigen.

Nunmehr sollen noch einige Voraussagen über die Beständigkeit bisher nicht dargestellter Komplexe gemacht werden. Die Komplexe von Salzen des zweiwertigen Galliums und Indiums vom Typ $(\text{GaX}_3)'$, $(\text{InX}_3)'$, $(\text{GaX}_4)''$ und $(\text{InX}_4)''$ müssen, falls sie überhaupt darstellbar sind, sehr reaktionsfähig sein und sich leicht zersetzen. Die ersten beiden Typen wären nämlich den Verbindungsgattungen Germanium und Zinn, die beide eine paarige Anzahl von Valenzen, und zwar im Maximum 4 betätigen, zuzurechnen, während die letzten beiden Typen den Gattungen Arsen bzw. Antimon zuzurechnen wären, die

¹⁾ L. WÖHLER u. F. MARTIN, Z. anorg. Chem. 57 (1908), 398; Ber. dtsch. chem. Ges. 42 (1909), 4100.

beide eine unpaarige Anzahl von Valenzen, und zwar im Maximum 5 betätigen.

In Analogie zu den entsprechenden Kobaltkomplexen sollten sich Komplexe des Rhodiums und Iridiums vom Typ $(\text{RhX}_x)'''$ bzw. $(\text{IrX}_x)'''$ ($x > 4$), insbesondere auch die Cyankomplexe, wenn überhaupt, dann nur sehr schwierig und unter ganz besonderen Bedingungen darstellen lassen. Der erste Verbindungstyp würde nämlich zur Gattung Indium, der zweite zur Gattung Thallium gehören, beides Gattungen, die bevorzugt die Maximalvalenz 3 betätigen.

Aus analogen Gründen sollten sich Komplexe des Nickels, Palladiums und Platins vom Typ $(\text{NiX}_x)''$, $(\text{PdX}_x)''$ und $(\text{PtX}_x)''$ ($x > 3$) nicht darstellen lassen. Dagegen lassen sich Komplexe des Eisens, Rutheniums und Osmiums von den Typen $(\text{MeX}_6)'''$ und $(\text{MeX}_6)''''$ leicht darstellen. Sie gehören zu den Verbindungsgattungen Kupfer, Silber, Gold, Zink, Kadmium und Quecksilber, die alle die Maximalvalenz 6 betätigen.

Als letzter großer, rein chemischer Erfahrungskomplex sollen die intermetallischen Verbindungen als Beweis für die Richtigkeit der Systematik angeführt werden. Eine allseitig befriedigende Valenzlehre für die intermetallischen Verbindungen gibt es bis heute noch nicht. Insbesondere kann man die intermetallischen Verbindungen auf Grund der klassischen Valenzlehre nicht verstehen. Vor einigen Jahren hat aber HUME-ROTHERY¹⁾ eine Valenzlehre der intermetallischen Verbindungen zu begründen versucht. Er nahm an, daß für die Verbindungsbildung wenige bestimmte Zahlen von Valenzelektronen je Atom, die sogenannten Valenzelektronenkonzentrationen maßgebend seien. Von dieser Regel gibt es aber viele Ausnahmen. Sie ist nicht gültig in Verbindungen mit Alkali- und Erdalkalimetallen. Für die Übergangselemente gilt die Regel nur, wenn man die Wertigkeit dieser Elemente willkürlich gleich Null setzt. Die Regel scheint auf Verbindungen von Kupfer, Silber und Gold mit den Metallen der B-Untergruppen des periodischen Systems beschränkt zu sein. Aber auch in letzteren Systemen kommen häufig Ausnahmen vor²⁾. Von einer allgemeinen Gültigkeit kann also nicht die Rede sein.

Man kann, wie ZINTL³⁾ gezeigt hat, die intermetallischen Verbindungen in zwei Klassen einteilen. Die eine Klasse ist gemäß

¹⁾ W. HUME-ROTHERY, J. Inst. Metals 35 (1926), 313.

²⁾ Vgl. hierzu GUNNAR HÄGG, Angew. Chem. 48 (1935), 720.

³⁾ E. ZINTL u. E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. Abt. B 21 (1933), 138.

der klassischen Valenzlehre zusammengesetzt, die andere nicht. Besonders deutlich ist diese Teilung in 2 Klassen bei den Verbindungen des Magnesiums. Auch bei den Verbindungen des Lithiums gilt diese Regel, wenn man jeweils nur die lithiumreichsten Verbindungen betrachtet¹⁾. Und zwar sind Verbindungen mit solchen Elementen, die 1—4 Stellen vor den Edelgasen stehen, gemäß der klassischen Valenzlehre zusammengesetzt, die Verbindungen mit Metallen der 1.—3. Gruppe des periodischen Systems sind dagegen auf Grund der bisherigen Valenzlehre nicht zu verstehen. Diese Regel von ZINTL läßt sich nun auf Grund der hier entwickelten chemischen Valenzlehre verstehen.

Wir hatten angenommen, daß je ein äußeres Elektron des Zentralatoms im Zusammenwirken mit je einem äußeren Elektron eines angelagerten Atoms eine nichtionogene Valenz betätigt. Da bei den Elementen, die 1—4 Stellen vor einem Edelgas stehen, die äußere Elektronenschale ziemlich dicht besetzt ist — es befinden sich darin 4—7 Elektronen —, ist es zu verstehen, daß nur die Elektronen der äußeren Schale bei der nichtionogenen Valenz in Wirksamkeit treten. Die Gesamtzahlen und die Zahlen der Unterteilung dieser äußeren Elektronen stimmen überein mit den Zahlen der Elektronen, die diese Elemente in ihren ionogenen Verbindungen als positive Ionen abspalten können. Daher haben wir hier hinsichtlich der betätigten Valenzstufen zahlenmäßige Übereinstimmung zwischen der klassischen Valenzlehre und der hier vertretenen Valenzlehre. Bei den Elementen der 1.—3. Gruppe befinden sich aber nur 1—3 Elektronen in der äußeren Schale. Die äußere Schale ist hier also sehr dünn besetzt. Es ist daher zu verstehen, daß bei den Elementen der 1.—3. Gruppe auch noch die unter der äußeren Schale liegende Elektronenschale bei der nichtionogenen Verbindungsbildung mit in Wirksamkeit tritt. Daher haben wir hier keine Übereinstimmung zwischen der klassischen Valenzlehre, gemäß der diese Elemente nur 1—3 ionogene Valenzen betätigen können, da sie nicht mehr Elektronen abspalten können, und der hier vertretenen Valenzlehre. Die 3. Gruppe bildet im übrigen die Übergangsgruppe, die je nach den Bedingungen z. B. in den meisten nichtionogenen Verbindungen die Maximalvalenz 3 zu betätigen sucht, obgleich auch Betätigung von mehr Valenzen bei den unbeständigen Verbindungen vorgefunden wird. Bei den

¹⁾ E. ZINTL u. G. BRAUER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41 (1935), 297; vgl. hierzu auch G. GRUBE, Angew. Chem. 48 (1935), 714.

intermetallischen Verbindungen können aber durchweg mehr als 3 Valenzen betätigt werden.

Als Beispiel für die Klasse der intermetallischen Verbindungen, die auf Grund der klassischen Valenzlehre nicht verstanden werden können, sollen die Alkalimercuride einer näheren Betrachtung unterzogen werden. Der Einfachheit halber sollen nur die einkernigen Verbindungen betrachtet werden, die ein Alkaliatom als Zentralatom haben. Als Ergebnis dieser Betrachtung steht zu erwarten, falls die hier vertretene Auffassung vom Wesen der nichtionogenen Valenz richtig ist, daß man aus der Art und Weise der Anlagerung von Quecksilberatomen an ein Alkaliatom als Zentralatom die energetische Unterteilung der äußeren Elektronenschalen der Alkaliatome erkennen kann. Die betreffenden Alkalimercuride sind zusammen mit den Elektronengruppierungen der Alkalimetalle in die folgende Tabelle eingetragen.

Tabelle der einkernigen Alkalimercuride mit einem Alkaliatom als Zentralatom und der entsprechenden Elektronengruppierungen in den Alkalimetallen

Untergrupp- bezeichnung	K	L _I L _{II}	M _I M _{II} M _{III}	N _I N _{II} N _{III} N _{IV}	O _I O _{II} O _{III}	P _I	Die einkernigen Alkalimercuride mit einem Alkaliatom als Zentralatom
Quanten- zahlen	1	2	3	4	5	6	
Elektronen- bahntyp	s	s p	s p d	s p d f	s p d	s	
	0	0 1	0 1 2	0 1 2 3	0 1 2	0	
Li	2	1					LiHg LiHg ₂ LiHg ₃
Na	2	2 6	1				NaHg NaHg ₂ NaHg ₄
K	2	2 6	2 6	1			KHg KHg ₂ KHg ₃ KHg ₄
Rb	2	2 6	2 6 10	2 6	1		RbHg ₂ RbHg ₃ RbHg ₄ RbHg ₆
Cs	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1	CsHg ₂ CsHg ₄ CsHg ₆ CsHg ₈

Das Lithium lagert als Zentralatom 1, 2 und 3 Quecksilberatome an¹⁾. Man erkennt sofort, daß die Stöchiometrie dieser Verbindung mit der energetischen Unterteilung der Elektronenschalen des Lithiums übereinstimmt. Maßgebend sind die Zahlen 1, 2, $1 + 2 = 3$. Ein Quecksilberatom wird also durch eine einfache nichtionogene Valenz gebunden. Alle 3 Elektronen des Lithiums können nichtionogene Valenzen betätigen. Man versteht daher auch, daß das Lithiumatom, weil es nur 3 Elektronen besitzt, nicht mehr als 3 Atome Quecksilber anlagern kann.

Die Stöchiometrie der Verbindungen des Kaliums mit Quecksilber²⁾ ist durch die Zahlen 1, 2, $1 + 2 = 3$, $1 + 2 + 6 = 9$ ge-

¹⁾ G. J. ZUKOWSKY, Z. anorg. Chem. **71** (1911), 403.

²⁾ N. S. KURNAKOW, Z. anorg. Chem. **23** (1900), 439; ERNST JÄNECKE, Z. physik. Chem. **58** (1907), 245.

geben. Man erkennt leicht, daß die Unterteilung der beiden äußeren Elektronenschalen des Kaliums genau die gleiche ist. Man sieht schon jetzt, daß, wenn Alkaliatome nichtionogene Bindungen eingehen, gemäß den weiter oben gemachten Ausführungen die beiden äußeren Elektronenschalen in Wirksamkeit treten können. Insbesondere ist man in der Lage, die seltsame maximale Anlagerungszahl 9 der Alkalimetalle für Quecksilber zu verstehen. KURNAKOW hatte zunächst als Verbindungen angegeben KHg , KHg_2 , KHg_3 , KHg_5 (oder KHg_6) und KHg_{10} . JÄNECKE wandte ein genaueres analytisches Verfahren an, daher sind seine Ergebnisse zuverlässiger. Es kommt bei diesen Untersuchungen sehr auf analytische Genauigkeit an, da Verbindungen mit höherem Hg-Gehalt als der Formel KHg_9 entspricht, weniger als 2 Gewichtsprozent Kalium enthalten.

Die Stöchiometrie der Rubidiumverbindungen¹⁾ ist gegeben durch die Zahlen 2, 6, $1 + 2 + 6 = 9$. Wiederum herrscht vollkommene Übereinstimmung zwischen der Stöchiometrie der Verbindungen und der Unterteilung der Elektronenbahnen, insbesondere tritt wieder die seltsame maximale Anlagerungszahl 9 auf.

Die Caesiumamalgame sind von KURNAKOW und ZUKOWSKY²⁾ untersucht worden. Die Autoren geben an, daß sicher drei Verbindungen vorhanden sind, und zwar CsHg_2 , CsHg_4 und CsHg_6 . Außerdem soll noch eine weitere Verbindung existieren, deren Zusammensetzung aber noch nicht genau festliegt. Die Zusammensetzung dieser Verbindung soll zwischen CsHg_{14} und CsHg_6 liegen. In den Zusammenstellungen von BILTZ, WEIBKE und EGGERS¹⁾ und von GRUBE³⁾ ist die Verbindung CsHg_{10} irrtümlich als sicher existierend angegeben. Die Zusammensetzung dieser Verbindung muß, nach dem Zustandsdiagramm zu urteilen, aber in der Nähe der Verbindung CsHg_{10} liegen. Auf Grund der hier vertretenen chemischen Valenzlehre kann man aber voraussagen, daß eine genauere Untersuchung ergeben wird, daß die fragliche Zusammensetzung der Caesiumverbindung CsHg_9 sein wird. Schon JÄNECKE hatte, wie oben erwähnt, nachgewiesen, daß die von KURNAKOW angegebene Verbindung KHg_{10} nicht existiert, dafür aber die Verbindung KHg_9 .

Die Stöchiometrie der übrigen Caesiumverbindungen ist in Übereinstimmung mit der Unterteilung der Elektronenbahnen, wenn auch

¹⁾ W. BILTZ, F. WEIBKE u. HANS EGGERS, Z. anorg. allg. Chem. 219 (1934), 119. Dortselbst wird auch eine Übersicht über die Alkalimercuride gegeben.

²⁾ N. S. KURNAKOW u. G. J. ZUKOWSKY, Z. anorg. Chem. 52 (1907), 416.

³⁾ G. GRUBE, l. c.

die Zahl 4 in der Unterteilung der Elektronenbahnen der beiden äußeren Schalen nicht so ohne weiteres in Erscheinung tritt. Es ist aber zu bedenken, daß in der Elektronengruppierung nur 2 Quantenzahlen berücksichtigt sind. Zieht man bei der Elektronengruppierung auch noch die Quantenzahl j in Betracht, so ergibt sich, daß die 6 Elektronen des Natriums mit der Hauptquantenzahl 2 und der Nebenquantenzahl 1 und ebenfalls die 6 Elektronen des Cäsiums mit der Hauptquantenzahl 5 und der Nebenquantenzahl 1 in je 2 Gruppen mit 2 und 4 Elektronen zerfallen. Die Zahl 4 in der Stöchiometrie der Natrium- und Cäsiummercuride würde also ebenfalls in der Unterteilung der Elektronenbahnen der beiden äußeren Schalen dieser Alkalien wiederkehren.

Eine Ausnahme scheinen lediglich die Verbindungen des Natriums¹⁾ mit Quecksilber zu bilden, insofern als sie die Maximalvalenz 4 und nicht 9 betätigen. Dies Verhalten läßt sich aber ebenfalls verstehen. Das Natrium ist das erste in der Reihe der Alkalimetalle, die 9 Elektronen in den beiden äußeren Schalen haben. Es hat das kleinste Atomvolumen. Es ist infolgedessen denkbar, daß wegen sterischer Hinderung nicht alle 9 Elektronenbahnen der beiden äußeren Elektronenschalen in Funktion treten können.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine ganz überraschende Übereinstimmung zwischen der Stöchiometrie der Alkalimercuride und der Unterteilung der Elektronenhülle der betreffenden Zentralatome gefunden wurde. Es steht zu erwarten, daß auch die übrigen intermetallischen Verbindungen, die sich bisher auf Grund der klassischen Valenzlehre nicht verstehen ließen, sich in die Systematik einfügen werden. Soweit die intermetallischen Verbindungen gemäß der klassischen Valenzlehre zusammengesetzt sind, fügen sie sich ohne weiteres in das System ein.

Damit ist der Beweis geliefert, daß das gesamte Reich der chemischen Verbindungen eine einzige große Einheitlichkeit und Ganzheit bildet. Diese Tatsache ist nicht zuletzt einer der stärksten Beweise für die Richtigkeit und Natürlichkeit der vorliegenden neuen Systematik und chemischen Valenzlehre, da einem Minimum selbständiger Ganzheiten ein Maximum an aufgedeckten natürlichen Beziehungen entsprechen muß.

¹⁾ A. SCHÜLLER, Z. anorg. Chem. 40 (1904), 385.

Hamburg, Universität, Chemisches Staatsinstitut.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Oktober 1938.

Reaktionsversuche im festen Zustand mit Gemischen aus aktivem Fe_2O_3 und CaO

Von J. ARVID HEDVALL und S. O. SANDBERG

Mit 3 Abbildungen im Text

Eisenoxyd kann leicht in auch sichtbar verschiedener Ausbildung hergestellt werden. Sogar die Technik hat aus diesem Verhalten wichtige Anwendungen gefunden, z. B. bei der Erzeugung von Farbstoffen. Der eine von uns wies vor vielen Jahren nach, daß die durch Erhitzen auf hohe Temperaturen (etwa $600\text{--}700^\circ\text{C}$ oder höher) hergestellten Fe_2O_3 -Präparate trotz sehr verschiedenen Aussehens dasselbe Gitter besaßen¹⁾, und daß die besonders feurigen Farbentöne, die die als „Schwedisch Rot“ bekannten Präparate kennzeichnen, nur beim gelinden (unter etwa 700°C) Erhitzen von einem Eisensulfat erhalten werden können, d. h. wenn man die übliche Erhitzungsmethode wählt²⁾. Es wurde auch gezeigt, daß das dabei entstehende, topochemisch fehlerhaft ausgebildete Fe_2O_3 -Präparat trotz bedeutend größerer Korngröße, d. h. geringerer Oberfläche, wesentlich schneller in H_2SO_4 gelöst wird als das rechtgebaute, aus Oxalat hergestellte, sehr feinkörnige Fe_2O_3 -Präparat³⁾. Einige Jahre später wurde auch nachgewiesen, daß diese Unterschiede der beiden Präparate, d. h. zwischen dem „aktiven Sulfatoxyd“ und dem normalen „Oxalatoxyd“ sich auch beim Rekristallisationsvorgang oder überhaupt beim Trockensintern bemerkbar machen, indem sonst gleichbehandelte Pastillen, die aus den beiden Präparaten gepreßt wurden, nach dem Erhitzen mit oder ohne gleichzeitig verlaufenden Reaktionen etwa die doppelte Druckfestigkeit besaßen, wenn sie aus dem Sulfatoxyd erzeugt waren⁴⁾.

In neuerer Zeit hat sich namentlich HÜTTIG⁴⁾ mit Unterschieden solcher Präparate in bezug auf Sorptionsvorgänge beschäftigt, und

¹⁾ J. A. HEDVALL, Z. anorg. allg. Chem. **120** (1922), 327.

²⁾ J. A. HEDVALL, Z. anorg. allg. Chem. **121** (1922), 217.

³⁾ J. A. HEDVALL u. E. HELIN, Z. physik. Chem. **123** (1926), 33.

⁴⁾ G. F. HÜTTIG, vgl. z. B. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Mathem.-naturwiss. Kl. **7** (1936), 648.

FRICKE¹⁾ hat die Definierbarkeit solcher Aktivitäts- oder Fehlbauzustände durch energetische Messungen ermöglicht. Nach seinen Bestimmungen dürfte der Energieüberschuß des hier benutzten Sulfatoxyds in bezug auf das Oxalatoxyd etwa 5 Kcal betragen.

Der Zweck dieser Arbeit ist nachzuweisen, daß die Unterschiede zwischen verschiedenen Ausbildungsformen des Fe_2O_3 auch bei Pulverumsetzungen zum Vorschein kommen. Der studierte Reaktionsvorgang ist die Ferritbildung nach der Formel:



Präparate und Behandlung

„Sulfatoxyd“. Dieses Fe_2O_3 -Präparat wurde durch einstündiges Erhitzen von Ferroammoniumsulfat bei 600°C hergestellt. Es ist schön orangefarbig und schuppig ausgebildet. Benutzte Korngrößenfraktion zwischen Sieben mit Maschenzahlen 256 und $3600/\text{cm}^2$.

„Oxalatoxyd“. In völlig entsprechender Weise wurde dieses Fe_2O_3 -Präparat durch Erhitzen von Ferrooxalat erzeugt. Korngrößenfraktion: kleiner als 6400 Maschen/ cm^2 . Braunpurpurfarbig und als kleine Rhomboederchen ausgebildet.

Paramagnetisches $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Das Präparat war nach den Angaben von BAUDISCH²⁾ hergestellt und zu unserer Verfügung gestellt. Verliert beim Erhitzen zwischen $200\text{—}240^\circ\text{C}$ sein Wasser unter Bildung von ferromagnetischem $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Ferromagnetisches, kubisch kristallisierendes $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Auch dieses Präparat war nach den Vorschriften von BAUDISCH erzeugt und uns überlassen. Nach Versuchen von uns wird es zwischen 350 und 400°C in gewöhnliches $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ umgewandelt. Beide Präparate passierten leicht ein Sieb von 6400 Maschen/ cm^2 .

Calciumoxyd. Aus reinstem CaCO_3 bei 1000°C hergestellt und in einem trockenen N_2 -Strom gekühlt und gemahlen. Korngröße: kleiner als 6400 Maschen/ cm^2 .

Calciumhydroxyd. Das CaO -Präparat wurde bei 200°C mit H_2O -Dampf bis Sättigung behandelt und dann in N_2 getrocknet. Korngröße: kleiner als 6400 Maschen/ cm^2 .

Die Reaktionsgemische ($\text{CaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:1$) wurden durch Rotieren von Glasflaschen mit abgewogenen Pulvermengen und Glasperlen während 5 Stunden homogenisiert und in neutraler Atmosphäre aufbewahrt.

¹⁾ R. FRICKE u. P. ACKERMANN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40 (1934), 630.

²⁾ O. BAUDISCH u. L. WELO, Physic. Rev. 25 (1925), 587.

Die Menge des in Reaktion getretenen Kalks wurde nach einer Modifikation der üblichen Glykolmethode bestimmt.

Die Reaktionsproben wurden bei den verschiedenen Versuchstemperaturen in einem elektrischen Rohrofen während 30 Minuten in N_2 erhitzt und danach gekühlt.

Versuche mit „Sulfat“- und „Oxalatoxyd“

Die Umsetzungen zwischen diesem aktiven, bzw. nicht aktiven Oxyd und CaO sind in der Abb. 1 vergleichend dargestellt.

Das schuppig ausgebildete aktive, im Vergleich mit dem „Oxalatoxyd“ viel grobkörnigere „Sulfatoxyd“ reagiert trotz seiner kleineren Oberfläche wesentlich lebhafter als das „Oxalatoxyd“. Die Unterschiede in bezug auf Reaktionsfähigkeit der beiden Präparate sind zwischen etwa 700 und 800° C am größten. Etwa über diesem Temperaturbereich, der natürlich von der gewählten Versuchsdauer abhängig ist, beginnt der innere Platzwechsel genügend lebhaft zu werden, um die irreversiblen Fehler des „Sulfatoxyds“ auszugleichen und seine Bausteine

an ihre richtigen Gitterstellen einzuordnen. Bei etwa 1000° C schneiden sich die Umsetzungskurven der beiden Präparate. Bei dieser Temperatur besitzen sie also bei der benutzten Erhitzungsdauer die gleiche Reaktionsfähigkeit. Bei weiterer Temperaturerhöhung werden die Verhältnisse zufolge der etwas geringeren Korngröße und größeren Oberfläche des „Oxalatoxydpräparates“ umgekehrt.

Es ist von Interesse zu untersuchen, ob ein weiteres Vermahlen des aktiven Sulfatoxyds die Reaktionsausbeute in größerem Ausmaß beeinflußt. Das relativ grobe Pulver wurde daher so lange im Achatmörser verrieben, bis alles durch das Sieb mit 6400 Maschen/cm² passierte. Die folgende Tabelle zeigt, daß trotzdem die gebildete Ferritmenge nur sehr wenig geändert wurde.

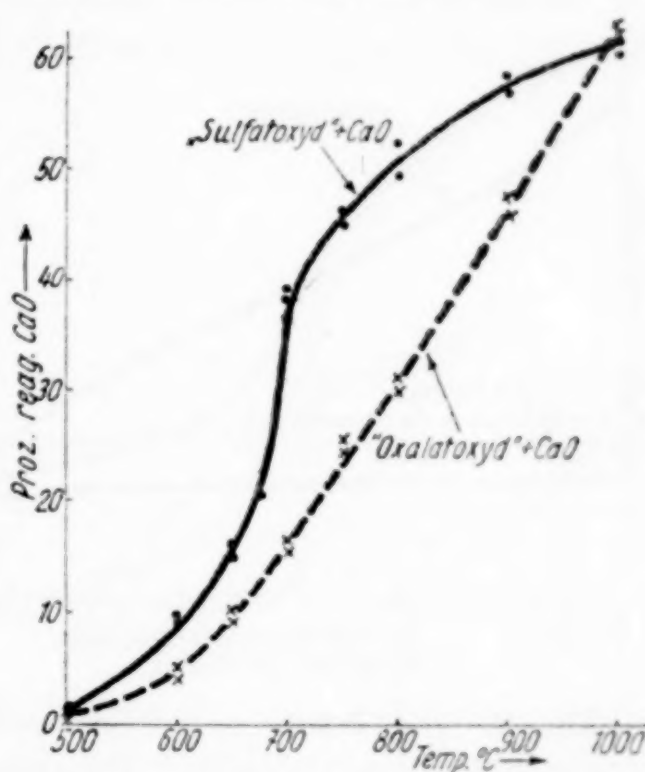


Abb. 1. Einfluß topochemischer (Alterungs-)Faktoren auf die Reaktionsfähigkeit des aktiven Fe_2O_3 („Sulfatoxyds“) mit CaO

Tabelle 1

Versuchstemperatur ° C	Prozent in Reaktion getretener CaO-Menge mit dem	
	gröberen Sulfatoxyd	feineren Sulfatoxyd
600	8,2	7,6
	9,1	8,3
800	48,8	52,8
	50,1	53,6
1000	61,2	65,6
	62,3	66,1

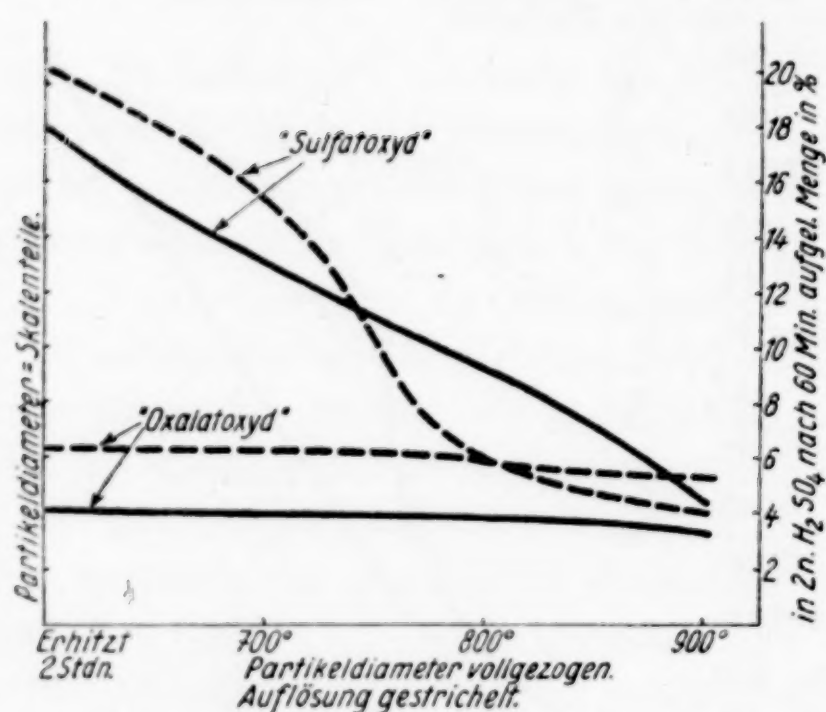


Abb. 2. Die Beseitigung topochemischer Unterschiede mit steigender Temperatur der Vorbehandlung, bestimmt an der Schrumpfung und an der Auflösungsgeschwindigkeit von reaktionsträgem und aktivem Fe_2O_3 („Oxalatoxyd“, „Sulfatoxyd“) in H_2SO_4

bestimmten Partikeldurchmesser in Skalenteilen (linke Ordinatenachse), und die gestrichelten Kurven stellen die in $2\text{ n-H}_2\text{SO}_4$ nach 60 Minuten aufgelösten Mengen der beiden Präparate nach Vorbehandlung bei den betreffenden Temperaturen dar (rechte Ordinatenachse). Die Schrumpfung des verhältnismäßig fehlerfrei gebauten „Oxalatoxyds“ ist sehr gering. Dementsprechend ändert sich seine Auflösungsgeschwindigkeit nur sehr wenig bei der Wärmebehandlung. Einen ganz anderen Verlauf zeigen die entsprechenden Kurven des „Sulfatoxyds“. Die Schrumpfung beim Übergang der dünnen orangeroten Schuppen in äquidimensional ausgebildete dunkel purpurfarbige Rhomboederchen

Es ist wertvoll, diese Resultate mit dem Ergebnis einer ebenfalls von HEDVALL¹⁾ vorgenommenen Untersuchung über die Auflösungsgeschwindigkeit und den Schrumpfungsverlauf dieser Präparate zu vergleichen. Die Resultate sind in Abb. 2 kurvenmäßig dargestellt. Die untersuchten Präparate waren bei den angegebenen Temperaturen 2 Stunden erhitzt. Die voll ausgezogenen Kurven bedeuten die Durchschnittswerte der mikroskopisch

¹⁾ J. A. HEDVALL, Z. anorg. allg. Chem. 121 (1922), 217.

ist sehr stark. Die größten Unterschiede der Reaktionsfähigkeit der beiden Präparate wurden auch in diesem Falle unterhalb etwa 800°C beobachtet, und von etwa 700°C an findet wie vorher ein sehr steiler Abfall der „Sulfatoxydkurve“ gegen die entsprechende „Oxalatoxydkurve“ hin statt. Auftretende Unterschiede beim Vergleich der Abb. 1 und 2 sind aus den in verschiedener Hinsicht unähnlichen Versuchsbedingungen der beiden Untersuchungen leicht erklärlich.

Versuche mit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Präparaten

Folgendes Diagramm enthält die Ergebnisse der Erhitzungen von Gemischen aus $\text{CaO} + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kurve 1), $\text{Ca(OH)}_2 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kurve 2), und $\text{CaO} + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Kurve 3).

In den Gemischen aus $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit CaO oder Ca(OH)_2 tritt die Ferritbildung schon unter 300°C ein und verläuft unter den gewählten Erhitzungsbedingungen über etwa 300°C mit beträchtlicher Geschwindigkeit. Die Vergleichsversuche mit Ca(OH)_2 wurden ausgeführt, weil es nicht unwahrscheinlich ist,

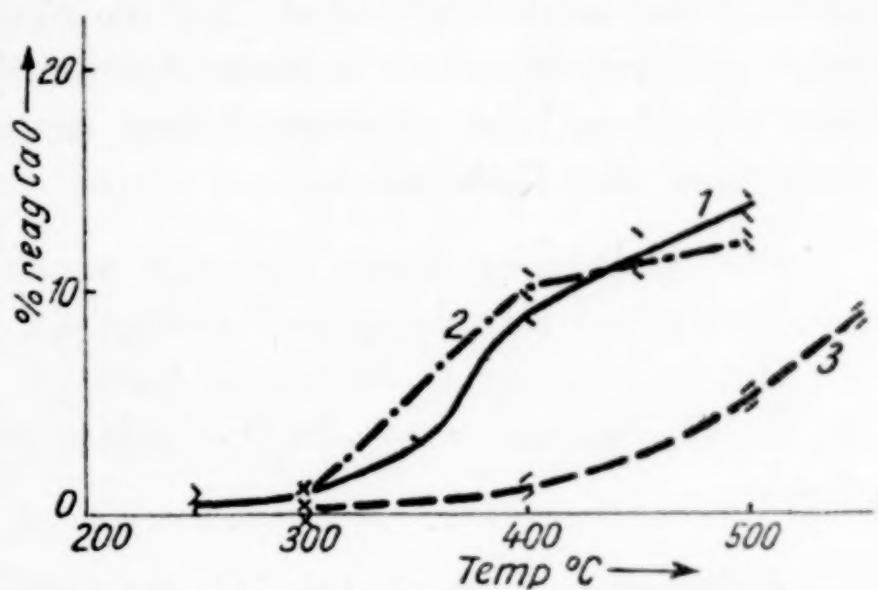


Abb. 3. Einfluß des Bildungs- und Umwandlungszustandes auf die Reaktionsfähigkeit des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit CaO oder Ca(OH)_2

1 = $\text{CaO} + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

2 = $\text{Ca(OH)}_2 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

3 = $\text{CaO} + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

daß in den Gemischen aus CaO und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ die Reaktion $\text{CaO} + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ an sich den Reaktionsvorgang beeinflussen könnte. Wie ersichtlich ist das aber nur in geringem Ausmaß der Fall, die Kurven 1 und 2 verlaufen ziemlich ähnlich, und die Hauptaktivität ist bestimmt auf den labilen Zustand des sich ausbildenden und wieder umwandelnden $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zurückzuführen. Wenn die Erhitzungen mit Gemischen aus CaO mit schon vorher präpariertem $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vorgenommen werden, erhält man die Kurve 3, die bei niedrigen Temperaturen eine wesentlich höhere Reaktionsfähigkeit des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zeigt als sowohl beim „Sulfat“- als „Oxalatoxyd“. In diesem Falle fällt aber der Effekt zufolge der Reaktion $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ weg, und die Werte sind daher niedriger als die

der Kurve 1. Zweifelsohne ist beim Vergleich dieser Werte mit den bei den Versuchen mit „Sulfat“- und „Oxalatoxyd“ erhaltenen die geringere Korngröße der γ -Präparate nicht zu vergessen. Dadurch lassen sich aber, wie ersichtlich, sämtliche Unterschiede nicht erklären.

Zusammenfassung

Es wurden Erhitzungsversuche mit Gemischen aus CaO und verschiedenen aktiven Fe_2O_3 -Formen (topochemisch aktivem Oxyd aus Sulfat und ferromagnetischem $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hergestellt) ausgeführt und die Reaktionsfähigkeit der betreffenden Fe_2O_3 -Präparate mit einem topochemisch rechtgebauten, stabilen Oxyd aus Oxalat verglichen. Es zeigte sich dabei, daß die aktiven Oxyde — auch im Falle größeren Kornes — bedeutend reaktiver sind als das stabile. Eine besonders hohe Aktivität besitzt das $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ während seiner Ausbildung und Umwandlung.

Die Ausführung dieser Versuche wurde durch Mittel aus dem CHALMERS'schen Forschungsfond ermöglicht.

Herrn Professor O. BAUDISCH, Saratoga Springs USA., sind wir für die Überlassung von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Präparaten zu großem Dank verpflichtet.

Göteborg, Chem. Labor. III der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1938.

Die Häufigkeit der seltenen Erden in Tierknochen

Von HERMANN LUX

I. Fragestellung

Seit HARKINS gezeigt hat, daß Elemente mit gerader Atomnummer häufiger sind als jene mit ungerader, ist die Häufigkeit der Lanthaniden ($_{57}\text{La} - _{71}\text{Cp}$) der Gegenstand besonderer Aufmerksamkeit. Die dreiwertigen Ionen der Lanthaniden entsprechen sowohl in ihrem ausgeprägt basischen Charakter wie in ihrer Größe so sehr dem zweiwertigen Calcium und Strontium, daß eine viel nähere Isomorphiebeziehung zu diesen besteht als etwa zum dreiwertigen Eisen oder Aluminium.

F. ZAMBONINI¹⁾ konnte Mischkristalle von Chlorapatit $[\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ mit Phosphaten der seltenen Erden darstellen, die 8% CePO_4 und 6,3% YPO_4 enthielten. Bei der Kristallisation des Magmas sind die seltenen Erden zu einem erheblichen Teil ihrer Gesamtmenge in die Apatite eingetreten. Diese enthalten häufig 0,2—2% seltene Erden.

Der anorganische Anteil der Tierknochen ist nach R. KLEMENT²⁾ als Hydroxylapatit aufzufassen. Man kann fragen, ob die seltenen Erden, die dem Organismus in sehr kleiner Konzentration dauernd mit der Nahrung zugeführt werden, in das Gitter des Hydroxylapatits eintreten und sich auf diese Weise im tierischen Knochen anreichern.

2. Einige Angaben des Schrifttums

Der Mineraloge COSSA³⁾ fand bei der Analyse von Knochen 15 mg/kg Oxyde der seltenen Erden. S. GABRIEL⁴⁾ konnte diese Angabe nicht bestätigen^{5, 6)}.

¹⁾ F. ZAMBONINI, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik., Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 58 (1923), 226.

²⁾ R. KLEMENT, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 184 (1929), 132.

³⁾ COSSA, Compt. rend. 87 (1878), 377.

⁴⁾ S. GABRIEL, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 18 (1894), 299.

⁵⁾ Die Angabe von COSSA, der seltene Erden in allen möglichen Stoffen nachgewiesen haben will, ist in alle Handbücher übergegangen; die gewissenhafte Arbeit von S. GABRIEL findet außer im Chem. Zbl. nirgends Erwähnung.

⁶⁾ S. GABRIEL hat Knochenasche auf seltene Erden untersucht, weil er annahm, daß die gelegentlich auftretende zart-rosa Farbe der Knochenasche

Die häufigste Erde, das Aluminium, scheint aus der Nahrung nur zu einem geringen Teil in den Organismus überzugehen. J. WÜHRER¹⁾ fand in Milz und Galle etwa 18 mg Al/kg, im übrigen Körper 2—4 mg/kg; Versuche, Al in Knochen zu bestimmen, mißlingen.

Nach der Injektion radioaktiv indizierter $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lösungen beobachteten G. v. HEVESY und O. H. WAGNER²⁾ neben rascher Ausscheidung des größten Teils Anreicherung in Milz, Niere und Leber. Injiziertes ThO_2 -Sol (Thorotrast) geht in die retikulo-endothelialen Gewebe über, die sich vor allem in Milz, Leber und Knochenmark finden.

3. Herstellung der Aschelösung

Die röntgenspektrographische Technik gestattet einzelne seltene Erden qualitativ und quantitativ zu bestimmen wie andere Elemente. Sind die Konzentrationen der gesuchten Elemente sehr klein, dann ist es notwendig, zuvor auf chemischem Wege anzureichern. Ein Gehalt von 0,01% genügt zum Nachweis, die quantitative Bestimmung erfordert etwas mehr. Zum Bedecken des Antikathoden-Brennflecks sind 1—2 mg Substanz nötig.

Ich ging zunächst von 41,4 g Knochenasche aus und reicherte die allenfalls darin enthaltenen Erden nach dem in Abschnitt 4 beschriebenen Verfahren in einem Präparat von 7,2 mg an; die Röntgenaufnahme von diesem ergab keine Andeutung von seltenen Erden. Ein weiterer Versuch mit 760 g Knochenasche führte zu einem End-

von diesen herrührt. Die Färbung tritt nur auf, wenn die Asche reduzierenden Gasen ausgesetzt ist. Sie wird ohne Zweifel durch kolloidal ausgeschiedenes metallisches Kupfer bewirkt. Die in der Knochenasche vorhandene Kupferkonzentration (über 15 mg/kg) ist groß genug, um die hochempfindliche Kupfer-rubin-Reaktion hervorzurufen.

Die Rotfärbung ist, wie schon S. GABRIEL bemerkt hat, namentlich bei der Asche von Zähnen nicht gleichmäßig verteilt. Oft ist nur eine rotgefärbte Schicht an der Außen- oder Innenseite des veraschten Zahns vorhanden; gelegentlich findet man etwa 0,03 mm große, leuchtend rote Teilchen, die bisweilen kreisrund, wie geschmolzen aussehen. Man kann entweder annehmen, daß das Kupfer ungleich verteilt ist oder aber, daß die Vorbedingungen zur Rubinbildung nicht überall gegeben sind. Die den leuchtend roten Teilchen anhaftende farblose Asche löst sich glatt in verdünnter Salzsäure. Die Teilchen selbst werden von konzentrierter Salzsäure nicht, von konzentrierter Schwefelsäure beim Erhitzen langsam gelöst; sie scheinen vorwiegend aus Calciumphosphat zu bestehen.

¹⁾ J. WÜHRER, Biochem. Z. **265** (1933), 169.

²⁾ G. v. HEVESY u. O. H. WAGNER, Arch. exp. Pathol. **149** (1930), 336.

präparat von 4,05 mg. In diesem Fall waren einige äußerst schwache Linien der seltenen Erden auf dem Film zu erkennen. Diese Versuche zeigten, daß seltene Erden in der von Cossa angegebenen Größenordnung in den Knochen auch nicht annähernd vorhanden waren. Die Anreicherung mußte daher sehr viel weiter getrieben werden, als zunächst beabsichtigt war und gestaltete sich dementsprechend schwieriger. Beim folgenden Versuch wurden 6 kg Rinderknochen in Arbeit genommen, die 2200 g Asche lieferten.

Die Veraschung konnte wegen der großen Menge nur auf trockenem Wege erfolgen. Dadurch bestand keine Gefahr, daß durch zur Veraschung benutzte Reagenzien seltene Erden eingeschleppt wurden; dafür war die Möglichkeit einer Verflüchtigung seltener Erden in Betracht zu ziehen. Die Oxyde der seltenen Erden sind zwar erst bei sehr hohen Temperaturen flüchtig; gewisse organische Verbindungen verflüchtigen sich jedoch leicht, so beginnt z. B. Scandiumacetylacetonat schon bei 157° zu destillieren. Es ist aber äußerst unwahrscheinlich, daß die in das Kristallgitter der anorganischen Knochensubstanz eingebauten Erdenionen, um deren Erfassung und Bestimmung es sich hier allein handelt, unter den Bedingungen der trockenen Veraschung flüchtig gehen.

Ich verwendete möglichst von Mark befreite Röhren- und Rippenknochen in etwa nußgroßen Stücken. Sie wurden in blanken stählernen Pfannen abgeröstet, dann in einem mit reinem Stahlblech ausgekleideten Muffelofen in Stahlblechkästchen bei $900-1000^{\circ}$ weißgebrannt. Kleine Eisenoxydblättchen, die dabei in die Asche gerieten, wurden sorgfältig mit einem Magneten entfernt. Zum Lösen der 2200 g Asche waren 3400 cm^3 konzentrierte HCl (für forensische Zwecke; Schering-Kahlbaum) erforderlich. Die Asche hinterließ einen weißen Rückstand, der erst beim Erwärmen mit konzentrierter HCl unter deutlicher Cl-Entwicklung langsam in Lösung ging.

Nach dem Ergebnis der Vorversuche war nicht zu erwarten, daß Linien der weniger häufigen, ungeradzahligen seltenen Erden nachweisbar sein würden. Zwei dieser Erden, eine stärker basische, $_{59}\text{Pr}$ und eine schwächer basische, $_{69}\text{Tm}$, konnten daher unbedenklich der Aschelösung zugesetzt werden, bevor die Anreicherung begann. Damit war zwischen den in der Aschelösung ursprünglich vorhandenen und diesen zugesetzten Erden ein bestimmtes Verhältnis geschaffen, das sich während der Anreicherung schwerlich ändern konnte. Eine ungleich starke Anreicherung der mehr basischen oder saueren Erden

mußte auch das Verhältnis dieser Bezugserden mit verändern. Die Mengen $_{59}\text{Pr}$ (70,5 γ) und $_{69}\text{Tm}$ (21,2 γ) waren so bemessen, daß sie etwa dem Zwei- bis Dreifachen der Mengen entsprachen, die von den ihnen benachbarten geradzahligen Erden erwartet wurden.

Die Präparate von Pr und Tm wurden mir in freundlicher Weise von Herrn und Frau Prof. NODDACK zur Verfügung gestellt. Pr war röntgenspektroskopisch rein, das Tm-Präparat enthielt 93% Tm, 3% Yb, 4% Cp.

4. Anreicherung der seltenen Erden

Zur Anreicherung mußte eine Fällung gewählt werden, welche die Erden durch Mischkristallbildung oder Adsorption mitriß und möglichst zugleich von der Hauptmenge des Phosphations trennte. Eine Fällung von Ammonium-phosphormolybdat kam nicht in Frage.

Es wäre möglich gewesen, in schwach saurerer Lösung einen Niederschlag von Eisen-, Aluminium-, Wismut-Phosphat oder dgl. hervorzurufen, der die Erden mitriß. Dagegen sprach eine Reihe von Bedenken: Niederschläge dieser Art sind schlecht zu filtrieren, die Phosphate der seltenen Erden sind leicht in Säuren löslich, bei der weiteren Anreicherung waren Schwierigkeiten vorzusehen.

Es wurde daher versucht, die seltenen Erden durch eine Calciumoxalatfällung mit niederzureißen. Bei p_{H} 2 fällt Calcium als Oxalat, während Phosphation im wesentlichen in Lösung bleibt¹⁾. An Hand der schon erwähnten Vorversuche ließ sich abschätzen, daß die Konzentration der häufigeren Erden in der Aschelösung höchstens 10^{-7} g/Liter betragen konnte. Diese Erdenkonzentration liegt weit unter der Löslichkeit der Erdenoxalate, welche unter den vorliegenden Bedingungen der Größenordnung nach 10^{-2} g/Liter erreicht.

Der weitere Gang der Anreicherung gestaltete sich wie folgt: Überführen des erdenhaltigen Calciumoxalats in Oxyd durch Erhitzen, Niederschlagen der Erden aus der Calciumlösung durch Eisenhydroxydfällung, Ausäthern des Eisens aus salzsaurer Lösung²⁾, Fällen der in der wäßrigen Phase zurückgebliebenen Erden mit Ammoniak.

Zunächst war zu prüfen, ob bei der Calciumoxalatfällung kleine Mengen von seltenen Erden mit niedergeschlagen werden. Eine salzsaurer Lösung von 50 g Calciumphosphat, die je 1 mg Pr und Er

¹⁾ M. L. WASHBURN u. M. J. SHEAR, J. biol. Chemistry 99 (1932), 21.

²⁾ I. NODDACK, Z. anorg. allg. Chem. 225 (1935), 337.

enthielt, wurde dem eben beschriebenen Anreicherungsverfahren unterworfen. In dem erhaltenen Präparat von 10,0 mg fanden sich die zugesetzten Erden, wie eine Röntgenaufnahme zeigte, innerhalb der Meßgenauigkeit wieder.

Die Calciumoxalatfällung wurde, um die Bildung leichter löslicher Erdoxalatkomplexe zu vermeiden, in 3 Anteilen vorgenommen, so daß erst bei der Fällung des letzten Anteils ein Überschuß von Oxalat vorhanden war. Die Fällung geschah stets unter kräftigem Rühren in der Hitze durch Zugabe entsprechender Mengen Oxalsäure (zur Analyse, Merck) und Einleiten von Ammoniakgas bis zum Umschlag von Thymolblau ($p_1 = 1,6$) nach Gelb. Die erste Fällung enthielt noch etwa 12%, die zweite 5%, die letzte 2% Calciumphosphat. Die Verarbeitung der Aschelösung erfolgte in 20 Anteilen in 5-Liter-Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas; insgesamt waren 3 · 100 Liter zu bewältigen. Soweit zugänglich wurden nur Glas- oder Platingeräte verwendet.

Während die Phosphatlösung weggegossen werden konnte, wurde das die Erden enthaltende Calciumoxalat in stählernen Pfannen zersetzt und dann im Muffelofen kurze Zeit auf 900—1000° erhitzt. Nach Lösen des noch reichlich Phosphat enthaltenden Oxyds in Salzsäure wurde Ammoniakgas eingeleitet, bis p_H 7,5 erreicht und alles Phosphat ausgefallen war. Der erhaltene Niederschlag (Calcium- und Eisenphosphat, mit einem Teil der Erden) mußte dem beschriebenen Trennungs- und Anreicherungs-gang von neuem zugeführt werden; in der schließlich erhaltenen Lösung befanden sich alle Erden, alles Calcium und nur noch kleine Mengen Phosphat. Aus dieser Lösung ließen sich die Erden durch zweimalige Eisenhydroxydfällung (Einleiten von Ammoniakgas bis p_H 11) niederschlagen. Das zugesetzte Eisen (je 10 g $FeCl_3$ zur Analyse, Merck) war zur Reinigung zweimal aus salzsaurer Lösung ausgeäthert worden, wobei allenfalls vorhandene Erden in der wäßrigen Phase zurückblieben.

Der Eisenhydroxydniederschlag, in dem sich alle Erden befinden mußten, enthielt noch etwas Phosphat, das durch annäherndes Neutralisieren der Lösung als Eisenphosphat (mit einem Teil der Erden) gefällt wurde. Aus der Lösung dieses Eisenphosphatniederschlages konnten die Erden, nachdem Eisen(3)-Ion durch Schwefelwasserstoff reduziert worden war, wieder durch Calciumoxalatfällung und Eisenhydroxydfällung gewonnen werden.

Der so erhaltenen, ziemlich phosphatfreien Eisenlösung, welche jetzt alle Erden enthielt, war das Eisen durch Ausäthern aus 20% iger

salzsaurer Lösung zu entziehen. Nach Verdunsten des Äthers wurde diese Operation, ebenso wie viele andere Trennungen wiederholt, um möglichst wenig Erden zu verlieren.

Die verbleibende, konzentrierte Lösung (etwa 20 cm³) enthielt außer den seltenen Erden nur noch Reste von PO_4^{-3} und Fe, ferner Al, Si, Cu, Pb, Ti, Mn und CaSO_4 .

SiO_2 wurde in üblicher Weise mit HCl abgeschieden und mit HF behandelt. Cu und Pb ließen sich durch H_2S fällen. CaSO_4 ging durch Erwärmen mit konzentrierter Sodalösung (Na_2CO_3 kristallisiert zur Analyse, Merck) in CaCO_3 über; die in diesem enthaltenen Erden wurden durch $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Fällung gewonnen. Zur Abscheidung der letzten Reste von Phosphat diente eine Fällung von Ammoniumphosphormolybdat. Die dazu verwendete Molybdatlösung war durch $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Fällung von Erden befreit worden. Es folgte im wesentlichen: Abscheiden des Mo mit H_2S als Sulfid, Verflüchtigen von Ti durch Abrauchen mit $\text{HF-H}_2\text{SO}_4$, Trennen von Mn durch Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mit NH_3 , NH_4Cl bei Gegenwart von $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, Herauslösen des Al aus dem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Niederschlag durch Behandeln mit 0,1%iger Natronlauge, zweifaches Ausäthern des Fe in HCl-Lösung, Fällern der Erden mit NH_3 .

Der zuletzt erhaltene Niederschlag hatte gerade das gewünschte Gewicht (3 mg), die Anreicherung war damit beendet.

5. Röntgenspektroskopische Untersuchung des Endpräparates

Die röntgenspektroskopischen Aufnahmen des Endpräparates wurden von Herrn Dr. F. RIEDER am Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg ausgeführt. Die Auswertung dieser Aufnahmen führte der Verfasser aus¹⁾.

Bei den Aufnahmen sollten das Sc und Y in der K-Serie, die Erden vom La bis zum Cp in der L-Serie erfaßt werden. Die Dispersion der Apparatur von etwa 16 X.-E./mm gestattete die Ausmessung mit einem Fehler von $\pm 0,5$ X.-E. Vor der Hauptaufnahme wurden Leeraufnahmen vorgenommen, aus denen hervorging, daß der Röntgenspektrograph durch keinerlei Erden verunreinigt war. Die fertigen Röntgenspektrogramme wurden mit einem Registrierphotometer photometriert und dann ausgewertet.

¹⁾ Herrn Dr. F. RIEDER bin ich für die Ausführung der röntgenspektroskopischen Aufnahmen, Frau Dr. I. NODDACK für ihre Ratschläge bei der Auswertung zu Dank verpflichtet.

Nach beendeter Anreicherung wurden dem erdenhaltigen Präparat 40,6 γ Cr in Form von Cr_2O_3 zugesetzt¹⁾. Dieser Zusatz hatte folgenden Sinn: Wie schon dargelegt worden ist²⁾, waren vor Beginn der Anreicherung bekannte kleine Mengen Pr und Tu der Aschelösung zugesetzt worden. Man darf annehmen, daß sich auf dem Wege von der Aschelösung zum Endpräparat an dem Verhältnis der ursprünglich vorhandenen Erden zu Pr und Tu nichts geändert hat, auch wenn von jeder Erde nur ein Teil ins Endpräparat gelangt sein sollte. Die Konzentration der gesuchten Erden in der Aschelösung läßt sich somit dem Intensitätsverhältnis der Linien dieser zu den Linien von Pr und Tu im Röntgenspektrogramm entnehmen. Eine Bestimmung der absoluten Mengen Pr und Tu bzw. der gesuchten Erden im Endpräparat ist jedoch ohne weiteres nicht möglich. Sie würde gestatten anzugeben, ob die Erden restlos oder nur teilweise in das Endpräparat gelangt sind.

Um einen Bezugspunkt für die absolute Konzentration der Erden zu erhalten, hatte I. NODDACK³⁾ bei einer ähnlich gerichteten Untersuchung das Intensitätsverhältnis $\frac{\text{Cr } K\alpha_1}{\text{Sm } L\alpha_1} = 2,57$ für gleiche Atomkonzentrationen ermittelt, indem sie einem Präparat mit bekannten geringen Erdenkonzentrationen eine bekannte Cr-Menge zusetzte. Unter der Annahme, daß das gleiche Verhältnis auch für $\frac{\text{Cr } K\alpha_1}{\text{Pr } L\alpha_1}$ gilt, läßt sich ausgehend von der bekannten Cr-Menge im vorliegenden Präparat die absolute Konzentration des Pr darin berechnen.

Auf dem Spektrogramm waren die beiden beim Beginn der Anreicherung zugesetzten Erden Pr und Tu am stärksten vertreten. Daneben waren deutlich sichtbar die Elemente Sc, Y, La, Ce, Nd, Gd, Dy, d. h., aus der La-Reihe vorzugsweise Elemente mit gerader Atomnummer. Ungeradzahlige Erden aus dieser Reihe waren mit

¹⁾ Mit Hilfe einer Mikropipette, deren Inhalt sich durch 4 maliges Ausmessen mit Hg [Messung des Hg mikrometrisch; vgl. A. STOCK u. H. LUX, Z. angew. Chem. 44 (1931), 200.] übereinstimmend zu $25,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$ ergab, wurde eine CrO_3 -Lösung bekannten Gehaltes (entsprechend 40,6 γ Cr) dem Präparat zugesetzt. Die Flüssigkeitsmenge reichte knapp aus, das in einem Platinmikroschiffchen befindliche Präparat zu befeuchten. Es wog nach dem Erhitzen im H-Strom 3,21 mg.

²⁾ Abschnitt 3, vorletzter Absatz.

³⁾ I. NODDACK, Z. anorg. allg. Chem. 225 (1935), 359.

Ausnahme der beiden zugesetzten nicht nachweisbar. Die Mengen der einzelnen Erden in der Knochenasche wurden in der schon angegebenen Weise durch Vergleich der photometrisch bestimmten Intensitäten der Linien der einzelnen Elemente mit jenen von Pr und Tu ermittelt. $_{21}\text{Sc}$ und $_{39}\text{Y}$ sind wegen der Abwesenheit von Vergleichslinien nur ungefähr geschätzt.

Unabhängig davon ergab sich aus der Intensität der L-Linien von Pr und Tu, daß diese beiden Elemente und damit auch alle übrigen Erden bei dem Anreicherungsang nicht quantitativ erfaßt worden waren. In dem Endpräparat waren nur etwa 35% des anfänglich zugesetzten Pr und etwa ebensoviel von dem zugesetzten Tu wiederzufinden.

	Endpräparat (3,21 mg)		Knochenasche (2200 g)	Frische Knochen (6000 g)
	γ	Gew.-%	$\gamma/\text{kg} = 10^{-9} \text{ g/g}$	$\gamma/\text{kg} = 10^{-9} \text{ g/g}$
$_{21}\text{Sc}$	1,8— 3,5	0,05—0,1	2—5	1—2
$_{39}\text{Y}$	7—20	0,2—0,6	10—30	3—10
$_{57}\text{La}$	7,7	0,24	10,0	3,7
$_{58}\text{Ce}$	14,4	0,45	18,5	6,8
$_{60}\text{Nd}$	7,0	0,22	9,1	3,4
$_{64}\text{Gd}$	3,2	0,10	4,2	1,5
$_{66}\text{Dy}$	2,4	0,07	3,1	1,1

Der Gehalt der Knochenasche an seltenen Erden war keinesfalls größer als den angegebenen Werten entspricht. Auf eine vollständige Leeraanlyse mußte schon wegen der praktischen Unmöglichkeit, völlig erdenfreies Calciumphosphat zu beschaffen, verzichtet werden.

6. Ergebnisse

Alle bisher vorliegenden Angaben über die absolute Häufigkeit der seltenen Erden in der Erdrinde gehen auf die Gesteinsanalysen von F. W. CLARKE und H. S. WASHINGTON¹⁾ zurück. Diese fanden bei 19 von insgesamt 5159 Gesteinsanalysen im Durchschnitt 0,088% Oxyde der seltenen Erden und schätzten daraus den Gehalt der Erdrinde auf 0,020%. Über die Häufigkeiten der einzelnen

¹⁾ F. W. CLARKE u. H. S. WASHINGTON, The Composition of the earth's crust, U. S. Geol. Survey Prof. Paper 127 (1924), 22.

Elemente der seltenen Erden in der Erdrinde liegen bisher nur ungewisse Schätzungen vor. Die Häufigkeiten in Meteoriten sind dagegen durch die Untersuchungen von I. NODDACK¹⁾ genau bekannt.

In der folgenden Tabelle sind die Massenhäufigkeiten seltener Erden in g Element/g Substanz zusammengestellt, wobei Gd als Erde von mittlerer Häufigkeit = 1 gesetzt ist.

	⁵⁷ La	⁵⁸ Ce	⁶⁰ Nd	⁶² Sm	⁶⁴ Gd	⁶⁶ Dy	⁶⁸ Er	⁷⁰ Yb	
Steinmeteoriten	1,11	1,25	1,83	0,67	1,00	1,27	1,05	1,01	$\cdot 1,84 \cdot 10^{-6}$
Knochenasche	2,4	4,4	2,2	$\leq 0,4$	1,0	0,8	$\leq 0,2$	—	$\cdot 4,2 \cdot 10^{-9}$

Die Massenhäufigkeit des Gd, das hier zum Vergleich dient, beträgt in Steinmeteoriten nach I. NODDACK $1,84 \cdot 10^{-6}$. Die Häufigkeit in der Erdrinde dürfte in der gleichen Größenordnung liegen. In der Knochenasche beträgt sie $4 \cdot 10^{-9}$. Die seltenen Erden sind somit in der Knochenasche rund 1000mal weniger häufig als durchschnittlich in der Erdrinde; offenbar werden sie selbst bei diesen kleinen Konzentrationen noch so gut wie restlos im Organismus abgefangen, so daß sie nicht in das Gitter des Hydroxylapatits der Knochen eintreten können.

Im Vergleich zu den relativen Häufigkeiten der Erden in Steinmeteoriten scheinen im tierischen Knochen die stark basischen Erden angereichert, die schwächer basischen verarmt zu sein. Die Mengen der stark basischen Erden La und Ce in der Knochenasche ergaben sich mehr als doppelt so groß, wie im Vergleich zu Gd erwartet wurde; andererseits blieben die schwach basischen Erden Er und Yb unter der Nachweisgrenze.

7. Zusammenfassung

Die Untersuchung galt der Frage, ob sich die seltenen Erden in der anorganischen Knochensubstanz, dem „Hydroxylapatit“ im Vergleich zur Erdrinde ebenso angereichert finden, wie es in der anorganischen Natur beim Apatit der Fall ist. Die seltenen Erden wurden auf chemischem Wege, ausgehend von 6 kg Knochen in einem Präparat von 3 mg angereichert. ⁵⁹Pr und ⁶⁹Tu dienten als Bezugselemente. Die Röntgenaufnahmen ergaben die Anwesenheit

¹⁾ I. NODDACK, Z. anorg. allg. Chem. **225** (1935), 337.

von Sc, Y, La, Ce, Nd, Gd, Dy. Die mittlere Massenhäufigkeit der seltenen Erden (Gd) in der Knochenasche ergab sich zu $4 \cdot 10^{-9}$. Die seltenen Erden sind in der Knochenasche rund 1000mal weniger häufig als in der Erdrinde; sie werden offenbar im Organismus abgefangen, so daß sie keine Gelegenheit haben, in die anorganische Knochensubstanz einzutreten.

Herrn Prof. W. NODDACK und Frau Dr. I. NODDACK danke ich für die Anregung und die bereitwillige Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Freiburg i. Br., Institut für physikalische Chemie der Universität.

München, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 1938.

Basische Phosphate zweiwertiger Metalle

III. Barium-Hydroxylapatit¹⁾

Von R. KLEMENT und P. DIHN

Mit 1 Abbildung im Text

Von Apatiten des Bariums sind bisher nur die Halogenapatite beschrieben, z. B. $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2(\text{Cl}_2)^2$. Die Darstellung eines Wagnerit-ähnlichen basischen Bariumphosphats von der Zusammensetzung $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ ist von C. VON WOYCZYNSKI³⁾ angegeben worden (näheres darüber vgl. S. 36). J. R. LORAH, H. V. TARTAR und L. WOOD⁴⁾ konnten jedoch keine Anzeichen für das Vorhandensein eines basischen Bariumphosphats finden. Bei Fällungen aus ammoniakalischen Lösungen erhielten sie nur Gemische aus sekundärem mit tertiärem Bariumphosphat. Da jedoch das Barium Halogenapatite zu bilden vermag, müßte auch Barium-Hydroxylapatit existieren. Die Ergebnisse der Versuche, die zu seiner Darstellung geführt haben, werden im folgenden mitgeteilt.

I. Hydrolyse von sekundärem Bariumphosphat

Die Hydrolyseversuche wurden mit sekundärem Bariumphosphat durchgeführt, das in reiner Form bequem darstellbar ist. Die von K. HAUSHOFER⁵⁾ angegebene Vorschrift wurde folgendermaßen abgeändert, um ein Bariumkarbonat-freies Präparat zu erhalten:

Eine 1%ige Lösung von Bariumchlorid wird mit einem Überschuß halbkonzentrierter Phosphorsäure versetzt und dann unter ständigem Umschwenken in der Hitze verdünntes, karbonatfreies Ammoniak (5–10%) zugefügt. Die Lösung soll nach der Fällung einen p_{H} -Wert von 4–6,5 haben. Das ausgefallene sekundäre Bariumphosphat

¹⁾ II. Mitteilung: R. KLEMENT, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938) 161.

²⁾ H. WINTER, Dissert. Leipzig 1913.

³⁾ C. v. WOYCZYNSKI, Z. anorg. allg. Chem. **6** (1894), 310.

⁴⁾ J. R. LORAH, H. V. TARTAR u. L. WOOD, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929), 1099, 1101.

⁵⁾ K. HAUSHOFER, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **4** (1880), 56.

wird mit heißem Wasser gewaschen und bei 150° getrocknet. Ausbeute etwa 90%.

Unter verschiedenen Bedingungen wurden je 7 g dieses so hergestellten sekundären Bariumphosphats mit je 250 ccm verschiedener Lösungen der Hydrolyse unterworfen.

a) Die Hydrolyse mit **Wasser** wird auf dem siedenden Wasserbad (etwa 90°) unter dauerndem Rühren durchgeführt, wobei das Wasser täglich erneuert wird. Innerhalb von 2 Wochen tritt im Gegensatz zu sekundärem Calcium- und Bleiphosphat¹⁾ keinerlei Veränderung des Salzes ein.

b) Sekundäres Bariumphosphat wird mit **n/100-NaOH** bei 40° im Thermostaten geschüttelt. Die Lauge wird 3 Wochen lang täglich, später alle 2—3 Tage, gegen Schluß alle 5 Tage gewechselt. Es tritt langsam Hydrolyse ein. Nach 10 Wochen ist in zwei voneinander unabhängigen Ansätzen ein Stoff mit dem Verhältnis $\text{Ba}:\text{PO}_4 = 1:0,70$ entstanden, dessen Zusammensetzung sich in weiteren 10 Wochen nicht mehr ändert. Die Analysenwerte nähern sich denen des tertiären Bariumphosphats, ohne allerdings dessen Werte selbst und das Verhältnis $\text{Ba}:\text{PO}_4 = 1:0,666$ zu erreichen. Die röntgenographische Untersuchung ergibt das Vorliegen von tertiärem Bariumphosphat (vgl. Abb. 1). J. R. LORAH, H. V. TARTAR und L. WOOD (l. c.) finden bei ihren Hydrolyseversuchen mit n/20-NaOH bei 100° nach 20 Tagen ebenfalls nicht das theoretische Verhältnis des tertiären Bariumphosphats, sondern auch bei ihnen ist während dieser Zeit nicht alles sekundäre Bariumphosphat in das tertiäre übergegangen. (Nach LORAH und Mitarbeitern ist in ihrem Stoff das Verhältnis $\text{P}_2\text{O}_5/\text{BaO} = 0,319$, in unserem Stoff ist es $= 0,324$. Die Übereinstimmung der Versuchsergebnisse ist also befriedigend.)

c) Die Hydrolyse mit **2,5 n-NaOH** (karbonatfrei) bei 90° unter Rühren und das Auswechseln der Lauge, das anfangs wieder täglich, später alle 2—3 Tage vorgenommen wird, geschieht unter Fernhaltung der Luft. Die Hydrolyse verläuft erwartungsgemäß wesentlich schneller als mit n/100-NaOH. Bereits nach 10 Tagen hat sich nicht ganz reines tertiäres Bariumphosphat gebildet, das sich während weiterer 3 Wochen nicht mehr verändert. Allerdings wird es in steigendem Maße durch Kieselsäure verunreinigt, die die starke Lauge aus dem Glas löst.

¹⁾ R. KLEMENT, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **184** (1929), 132; R. KLEMENT u. G. TRÖMEL, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **213** (1932), 263; R. KLEMENT, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 161.

Die Röntgenaufnahmen zeigen eindeutig das Diagramm des tertiären Bariumphosphats (vgl. Abb. 1).

d) Bei der Einwirkung von Pufferlösungen¹⁾ ist die Versuchsanordnung die gleiche wie bisher.

1. Phosphatpufferlösungen der Säurestufe $p_H = 6,8$ und $8,3$ bleiben bei 40° ohne jede Einwirkung auf sekundäres Bariumphosphat im Gegensatz zu sekundärem Calcium- bzw. Bleiphosphat²⁾, die durch derartige Pufferlösungen schnell zu Hydroxylapatit hydrolysiert werden. Ebenso unwirksam ist der Acetatpuffer $p_H = 4,6$, durch den dagegen sekundäres Bleiphosphat in reines tertiäres Bleiphosphat übergeführt wird²⁾.

2. Phosphatpufferlösung der Stufe $p_H = 11,0$ bewirkt bei 40° ebenfalls keine Hydrolyse, sondern es tritt eine Neutralisation des sauren Wasserstoffs des sekundären Bariumphosphats ein und es bildet sich innerhalb von 3 Wochen Barium-Natriumphosphat $BaNaPO_4 \cdot 10 H_2O$. Das Salz verwittert sehr schnell und geht in $BaNaPO_4 \cdot 7 H_2O$ über.

$BaNaPO_4 \cdot 7 H_2O$	Ber.	Ba 36,00 %	PO_4 24,91 %	$Ba : PO_4 = 1 : 1,0$
	Gef.	„ 35,83 %	„ 24,85 %	$= 1 : 1,03$

Analysenverfahren: Die Einwaage wird in einer Schale in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst und mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser wird das Bariumsulfat abfiltriert. Im Filtrat wird die Phosphorsäure mit Magnesiamischung gefällt und als Magnesiumpyrophosphat ausgewogen. —

Barium-Natriumphosphat, dessen Wassergehalt verschieden zu 9 bzw. $10 H_2O$ angegeben wird, ist zum erstenmal von DE SCHULTEN³⁾ auf umständliche Weise dargestellt worden. Es ist zu erwarten, daß es isomorph ist mit $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$, dessen Verwitterung zu einem 7-Hydrat es ebenfalls zeigt. Die eingehende, auch röntgenographische Untersuchung über die Hydratstufen des Barium-Natriumphosphats, sowie dessen vermutliche Isomorphie mit den entsprechenden Hydraten des Natriumsulfats wird anschließend im Zusammenhang mit weiteren Arbeiten über Alkali-Erdalkaliphosphate durchgeführt.

Wird nun die Hydrolyse des sekundären Bariumphosphats mit derselben Phosphat-Pufferlösung $p_H = 11,0$ bei 90° durchgeführt, so bildet sich nicht Barium-Natriumphosphat, sondern es tritt

¹⁾ Versuche ausgeführt von Cand. chem. K. KÖHBER.

²⁾ R. KLEMENT, l. c.

³⁾ A. DE SCHULTEN, Compt. rend. **96** (1883), 706; Bull. Soc. Chim. [2] **39** (1883), 501.

Hydrolyse unter Bildung von tertiärem Bariumphosphat ein, das offenbar Phosphat aus der Pufferlösung adsorbiert, da das Verhältnis $\text{Ba}:\text{PO}_4$ nicht unter 1:0,7 sinkt. Röntgenographisch ist aber der nach 9 Wochen gebildete Stoff einwandfrei tertiäres Bariumphosphat (vgl. Abb. 1).

II. Tertiäres Bariumphosphat und Barium-Hydroxylapatit

Nach J. R. LORAH, H. V. TARTAR und L. WOOD (l. c.) entsteht beim Versetzen einer durch Ammoniak alkalisch gemachten, verdünnten sekundären Natriumphosphatlösung mit einer sehr verdünnten Bariumsalzlösung bei 100° tertiäres Bariumphosphat, das mit sekundärem Bariumphosphat verunreinigt ist. Wir haben diese Versuche unter Anwendung von Natronlauge wiederholt, indem wir eine Lösung von 10 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 400 cm³ Wasser in eine Lösung von 12 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 2,48$ g NaOH in 400 cm³ Wasser bei 100° eingetropfen ließen. Der erhaltene Niederschlag wurde mit heißem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Analyse ergab eine schlechte Übereinstimmung mit den für tertiäres Bariumphosphat berechneten Werten. Obwohl bei der Fällung Phosphatlösung im Überschuß angewandt wurde, zeigte sich im Präparat ein viel geringerer Phosphatgehalt und das gefundene Verhältnis $\text{Ba}:\text{PO}_4 = 1:0,61$ ist viel mehr dem Apatitverhältnis 1:0,60 ähnlich, als dem des tertiären Phosphats. Die Röntgenaufnahme bestätigte das Vorliegen von Barium-Hydroxylapatit (vgl. Abb. 1).

$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Ber.	Ba 69,44 %	PO_4 28,82 %	$\text{Ba}:\text{PO}_4 = 1:0,60$
	Gef.	„ 67,64 %	„ 28,67 %	= 1:0,61

Wenn umgekehrt eine Lösung von 10 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 2,24$ g NaOH in 400 cm³ Wasser in eine Lösung von 11 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 400 cm³ Wasser in der Siedehitze eingetropft wird, so ist das entstandene Produkt — wie aus Analyse und Röntgenaufnahme hervorgeht — kein tertiäres Bariumphosphat, sondern wieder Barium-Hydroxylapatit.

Es entsteht also auch im Falle des Bariums, genau wie bei Calcium und Blei¹⁾, bei der Fällung aus wäßrigen Lösungen niemals tertiäres Phosphat, sondern immer nur Barium-Hydroxylapatit, der allerdings meist etwas verunreinigt ist.

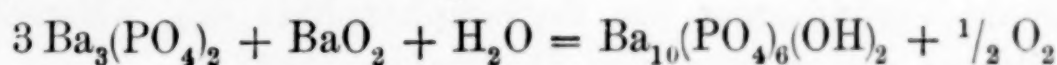
Durch Hydrolyse von sekundärem Bariumphosphat mit n/100-NaOH, 2,5 n-NaOH bei 40° oder Phosphatpuffer $p_{\text{H}} = 11,0$ bei 90°

¹⁾ R. KLEMENT, l. c.

entsteht zwar tertiäres Bariumphosphat, jedoch niemals in reiner Form (vgl. oben). Unter denselben Bedingungen bilden sich jedoch bei Calcium und in gewissen Fällen auch bei Blei die Hydroxylapatite¹⁾. Dagegen läßt sich der Barium-Hydroxylapatit, $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, auf keine Weise durch Hydrolyse darstellen, selbst nicht mit 2,5 n-Natronlauge. Dieses Verhalten des Bariums erklärt sich vielleicht aus seiner gegenüber Calcium und Blei größeren Basizität.

Reines tertiäres Bariumphosphat läßt sich dagegen gut auf trockenem Wege darstellen. Ein stöchiometrisches Gemisch aus 2 Mol sekundärem Bariumphosphat und 1 Mol Bariumkarbonat wird bei 1000—1100° zusammengesintert. (Röntgendiagramm vgl. Abb. 1).

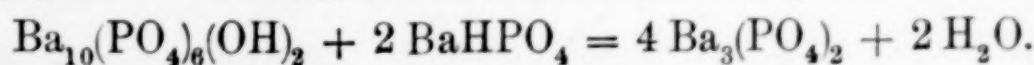
Das so hergestellte tertiäre Bariumphosphat dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung von reinem Barium-Hydroxylapatit. In entsprechender Weise wie bei Calcium²⁾, Strontium³⁾ und Blei¹⁾ wird ein stöchiometrisches Gemisch aus 3 Mol $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ und 1 Mol BaO_2 6—7 Stunden bei 1000° in einem mit Wasserdampf beladenen Luftstrom erhitzt, und dann im Wasserdampfstrom bis auf 300° erkalten gelassen. Nach der Gleichung



tritt fast keine Gewichtszunahme des Ausgangsgemisches ein, da für das eintretende eine Mol Wasser $\frac{1}{2}$ Mol Sauerstoff aus dem Bariumperoxyd austritt. Bei den Versuchen ist auch eine Gewichtsänderung nicht beobachtet worden. Die Bildung des Barium-Hydroxylapatits durch Wasseraufnahme bei dieser hohen Temperatur beweist wieder die Beständigkeit des Apatitgitters.

Die Verwendung von Bariumperoxyd geschah aus folgenden Gründen: Bariumoxyd nimmt äußerst leicht Kohlensäure aus der Luft auf unter Bildung von Bariumkarbonat, das erst bei ungefähr 1360° wieder zerfällt. Daher konnte auch Bariumkarbonat nicht verwandt werden. Dagegen ist Bariumperoxyd in reiner Form darstellbar, gegen Kohlensäure besser beständig und bereits bei etwa 850° zerfallen.

Das Vorliegen von Barium-Hydroxylapatit kann folgendermaßen geprüft werden: ein stöchiometrisches Gemisch aus 1 Mol Barium-Hydroxylapatit und 2 Mol sekundärem Bariumphosphat wird bei 1000° geglüht. Es reagiert nach der Gleichung:



¹⁾ R. KLEMENT, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 161.

²⁾ G. TRÖMEL, Z. physik. Chem. Abt. A **158** (1932), 422.

³⁾ Unveröffentlichte Versuche von Cand. H. GROTH.

Der durch Wägung festgestellte Wasserverlust wurde in dem benutzten Ansatz von derselben Größe gefunden, wie aus der Reaktionsgleichung errechnet wird; z. B. ber. 18,2 mg H_2O , gef. 16,1 mg H_2O . Wenn nur das sekundäre Bariumphosphat sein Wasser unter Bildung von Bariumpyrophosphat abgegeben hätte, wäre nur ein Wasserverlust von 9,3 mg aufgetreten. Also muß auch aus dem Barium-Hydroxylapatit 1 Mol Wasser in Freiheit gesetzt worden sein. Außerdem ergibt die röntgenographische Prüfung die Umwandlung des Hydroxylapatits zu tertiärem Phosphat.

C. v. WOYCZYNSKI (l. c.) hat eine Wagnerit-artige Verbindung dargestellt von der Zusammensetzung $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ durch Zusammenschmelzen von 14 g Bariumhydroxyd und 4 g Natriumhydroxyd in einem Silbertiegel und langsames Eintragen von 5 g tertiärem Natriumphosphat. Der Versuch ist nach den Angaben von C. v. WOYCZYNSKI wiederholt worden. Es hat sich bei der röntgenographischen Untersuchung herausgestellt, daß das entstandene Produkt durch Bariumkarbonat verunreinigtes tertiäres Bariumphosphat ist. Beim Versuch, durch sehr verdünnte Essigsäure das Karbonat zu entfernen, tritt weitgehende Veränderung des Bariumphosphats ein, wahrscheinlich unter Bildung von sekundärem Bariumphosphat.

Das Vorhandensein einer Verbindung $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ vom Wagnerit-Typ bei Barium ist nach den heutigen Ansichten über den Kristallbau in Abhängigkeit von der Größe des Ionenradius von vornherein unwahrscheinlich¹⁾. Sie ist nach den röntgenographischen Untersuchungen nunmehr auch nicht erwiesen und daher aus dem Schrifttum zu streichen.

III. Röntgenographische Untersuchung

Nach der Festlegung der Apatitstruktur durch M. MEHMEL²⁾ ist die röntgenographische Prüfung des Bariumapatits auf sichere Grundlage gestellt. Die Aufnahmen wurden ausgeführt mit Kupfer- K_α -Strahlung (Kameradurchmesser 57,3 mm). Das DEBYE-SCHERRER-Diagramm des nach Abschnitt II dargestellten Barium-Hydroxylapatits ist einwandfrei das eines Apatits (vgl. Abb. 1). Die Linienverteilung bzw. die Linienabstände untereinander sind etwas verändert gegenüber den anderen Apatiten, was sich aus dem größeren

¹⁾ R. KLEMENT, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 161.

²⁾ M. MEHMEL, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **75** (1930), 323; Z. physik. Chem. Abt. B **15** (1932), 223.

Tabelle 1

Auswertung einer Röntgenaufnahme nach M. STRAUMANIS von
Barium-Hydroxylapatit

$$\sin^2 \vartheta/2 = 0,007587 (h^2 + h k + k^2) + 0,009962 l^2$$

Int.	$\vartheta/2$ korr.	$\sin^2 \vartheta/2 \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2 \vartheta/2 \cdot 10^3$ ber.	<i>h k l</i>
s	10,0	30,2	30,35	2 0 0
s	10,4	32,6	32,72	1 1 1
ss	11,5	39,7	39,85	0 0 2
s-m	13,35	53,3	53,11	2 1 0
sst	14,55	63,1	63,07	2 1 1
s	15,1	67,9	68,28	3 0 0
ss	15,9	75,1	78,25	3 0 1
sss	18,35	99,1	98,63	3 1 0
sss	19,25	108,7	108,59	3 1 1
ss	19,6	112,5	112,42	1 1 3
ss	20,5	122,6	{ 120,01 121,39	2 0 3 4 0 0
s-m	21,25	131,4	{ 131,35 130,89	4 0 1 2 2 2
ss	21,9	139,1	138,48	3 1 2
s-m	22,25	143,4	144,15	3 2 0
ss	23,2	155,2	154,12	3 2 1
m	23,6	160,3	161,24	4 0 2
sss	26,45	198,4	199,64	5 0 1
s	27,45	212,5	212,44	4 2 0
s	28,5	227,7	{ 227,68 229,52	3 0 4 5 0 2
s	29,0	235,0	{ 235,20 233,81	5 1 0 3 2 3
s	29,7	245,5	{ 245,16 244,70	5 1 1 3 3 2
s	33,3	301,4	{ 302,09 303,55 302,16	4 2 3 3 2 4 2 1 5
ss	34,3	317,6	{ 318,72 317,33	4 1 4 3 0 5
s	35,5	337,2	336,20	6 1 1
s	38,9	394,3	{ 394,52 394,59	6 2 0 5 1 4
s	39,9	411,5	{ 411,74 415,89 411,61	2 1 6 6 1 3 7 0 2
s	46,2	520,9	{ 521,98 522,12 518,29	6 0 5 7 1 3 7 2 1
s	50,1	588,5	{ 593,83 586,77 591,85	5 1 6 3 1 7 7 1 4

Ionenradius des Bariums (vgl. Tabelle 2) erklärt. Die Intensitäten sind aber gegenüber Blei-Hydroxylapatit fast unverändert.

Zur genauen Bestimmung der Gitterkonstanten wurde ein Pulverdiagramm des Barium-Hydroxylapatits nach dem Verfahren von

M. STRAUMANIS und A. JEVINS¹⁾ aufgenommen und eine Indizierung der Röntgeninterferenzen durchgeführt.

Die für ein hexagonales Gitter errechneten $\sin^2 \vartheta/2$ -Werte stimmen, wie aus der Tabelle 1 ersichtlich, gut mit den gemessenen überein. Die Gitterkonstanten des Barium-Hydroxylapatits lassen

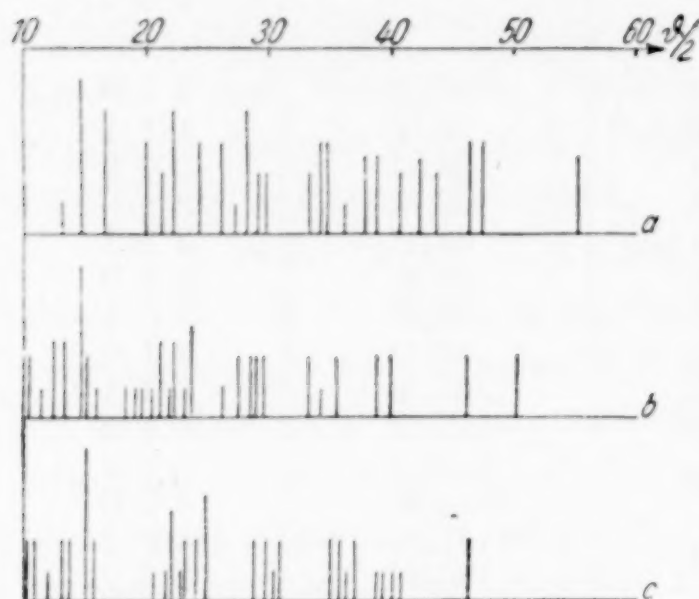


Abb. 1. Röntgendiagramme von Bariumphosphaten

- a) Tertiäres Bariumphosphat
b) Barium-Hydroxylapatit
c) Blei-Hydroxylapatit (zum Vergleich)

sich daraus berechnen zu $a = 10,19 \text{ \AA}$ und $c = 7,70 \text{ \AA}$; das Achsenverhältnis ergibt sich zu $c/a = 0,756$. Die Dichte des Barium-Hydroxylapatits errechnet sich aus den Gitterkonstanten zu 4,72, während mit dem Pyknometer 4,76 gemessen wurde.

Auffallend ist der hohe Wert für das Achsenverhältnis $c/a = 0,756$, der aus der Reihe der bisher bekannten Werte für Hydroxylapatite $c/a = 0,736$ (vgl. Tabelle 2) herausfällt. Es läßt sich qualitativ erklären,

daß die c -Achse im Barium-Hydroxylapatit verhältnismäßig stärker gestreckt sein muß, da in ihrer Richtung gemäß dem Strukturmodell des Fluorapatits nach M. MEHMEL²⁾ mehr Bariumionen, die wesentlich größer sind als Calciumionen, auf den 3zähligen Achsen übereinanderliegen als in den a -Richtungen nebeneinander. Dadurch muß die Elementarzelle in der c -Richtung stärker als in der a -Richtung gedehnt werden, und dadurch ist der hohe Wert für c/a erklärlich. Eine genaue Bestimmung der Parameter der Bariumionen konnte nicht durchgeführt werden.

Tabelle 2

Gitterkonstanten von Hydroxylapatiten in \AA

	Ionenradius	a	c	c/a
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. . .	1,06	9,40	6,93	0,737
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. . .	1,27	—	—	—
$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. . .	1,32	9,90	7,29	0,736
$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. . .	1,43	10,19	7,70	0,756

¹⁾ M. STRAUMANIS u. A. JEVINS, Naturwiss. **23** (1935), 833.

²⁾ M. MEHMEL, l. c.

Eigenartig erscheint in diesem Zusammenhang, daß bei Blei-Hydroxylapatit das Achsenverhältnis den normalen Wert $c/a=0,736$ besitzt, obwohl das Bleiion auch schon erheblich größer als das Calciumion und nur verhältnismäßig wenig kleiner ist als das Bariumion. Hierüber können vielleicht weitere Messungen an den Halogenapatiten Aufklärung bringen.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Barium-Hydroxylapatit läßt sich leicht in reiner Form darstellen durch Erhitzen der Komponenten im Dreistoffsystem $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$. Diese Bildungsweise ist die gleiche, wie sie bei den anderen Apatitbildnern Calcium, Strontium und Blei beobachtet worden ist. Auch durch Fällung in stark alkalischer Lösung entsteht der Barium-Hydroxylapatit, allerdings in nicht ganz reiner Form, ebenso wie bei den anderen Apatitbildnern. Während jedoch bei diesen (Strontium noch nicht abschließend untersucht) durch Hydrolyse mit Lauge oder mit Pufferlösungen die Hydroxylapatite darstellbar sind, ist dies bei Barium wohl infolge der hohen Basizität nicht möglich. In diesen Fällen entsteht, wenn überhaupt, tertiäres Bariumphosphat.

Frankfurt a. M., Universität, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Oktober 1938.

Über Kalk—Alkaliphosphate

Bemerkungen

zu den gleichnamigen Arbeiten von H. H. Franck und Mitarbeitern¹⁾

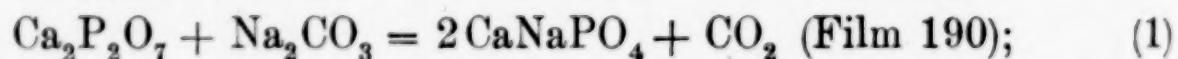
Von R. KLEMENT und P. DIHN

Mit 3 Abbildungen im Text

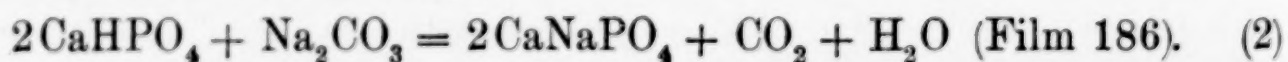
H. H. FRANCK und Mitarbeiter (F. u. M.) beschäftigten sich mit dem Calcium—Natriumphosphat CaNaPO_4 , das beim Glühaufschluß von Phosphoriten nach dem „Rhenania-Verfahren“ eine besondere Rolle spielt. In einer weiteren Arbeit untersuchten sie das Calcium—Kaliumphosphat CaKPO_4 in Analogie zu der Natriumverbindung. In mannigfach geänderten Versuchsanordnungen erhielten sie eine Reihe von Stoffen neuartiger Zusammensetzung, denen sie auf Grund der Analysen und der röntgenographischen Prüfung Namen wie „Karbonat—Natrium—Rhenanit“, „Kaliumapatit“, „Dicalciumkarbonatapatit“ u. a. erteilen. Da die von F. u. M. angeführten Deutungen der Versuchsergebnisse, besonders hinsichtlich der Apatitverbindungen, zu Zweifeln Anlaß gaben, haben wir eine Nachprüfung einiger Versuche von F. u. M. vorgenommen, deren Ergebnis hier mitgeteilt wird.

I. Calcium—Natriumphosphat und „Karbonat—Natrium—Rhenanit“

Calcium—Natriumphosphat wurde dargestellt 1. nach H. ROSE²⁾ aus Calciumpyrophosphat und Soda nach der Gleichung:



2. nach F. u. M. (I, S. 15) aus sekundärem Calciumphosphat und Soda nach der Gleichung:

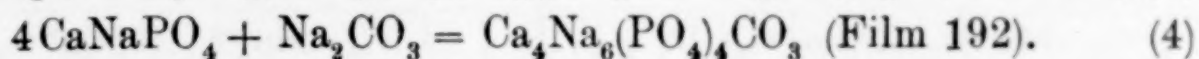
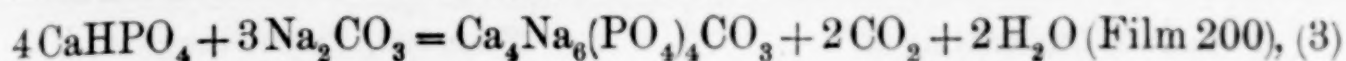


Ferner wurde genau nach den Angaben von F. u. M. (I, S. 18)

¹⁾ H. H. FRANCK, M. A. BREDIG u. R. FRANK, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1936), 1 (im folgenden I); H. H. FRANCK, M. A. BREDIG u. E. KANERT, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 49 (im folgenden II).

²⁾ H. ROSE, Pogg. Ann. **77** (1849), 292.

„Karbonat-Natrium-Rhenanit“ auf zweierlei Weise dargestellt und zwar nach den Umsetzungsgleichungen:



Alle Stoffe wurden ohne weitere Behandlung¹⁾ der röntgenographischen Prüfung unterworfen. Dabei zeigte sich bereits, daß alle 4 Stoffe ein völlig gleiches Röntgendiagramm ergaben. F. u. M. haben einige Röntgendiagramme ihrer Stoffe ebenfalls veröffentlicht, aber leider in so kleinem Maßstabe, daß sie für Vergleiche unbrauchbar sind.

Als sicherste Unterscheidungsmöglichkeit, ob es sich bei Calcium-Natriumphosphat und „Karbonat-Natrium-Rhenanit“ um 2 verschiedene Stoffe handelt oder nicht, erschien uns die Bestimmung der Gitterkonstanten der beiden Stoffe. Die Indizierung der Röntgendiagramme war erleichtert durch die Feststellung, daß die hier vorliegende Niedertemperaturform des Calcium-Natriumphosphats mit Kaliumsulfat isomorph ist, und durch die vor kurzem erfolgte Bestimmung der Gitterkonstanten des Kaliumsulfats durch J. GOUBEAU, H. KOLB und H. G. KRALL²⁾.

Nach dem Verfahren von M. STRAUMANIS und A. JEVINS³⁾ wurden mit Kupfer- K_α -Strahlung (Kamera-Durchmesser 57,3 mm) Pulverdiagramme der auf den eingangs angeführten 4 verschiedenen Wegen gewonnenen Stoffe hergestellt, indiziert und die Gitterkonstanten ermittelt. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, lassen sich alle Interferenzen gut durch eine für das rhombische System geltende quadratische Form wiedergeben. Diese lautet für die Filme 190, 192 und 200: $\sin^2 \vartheta/2 = 0,0218 h^2 + 0,0058 k^2 + 0,01252 l^2$; für den Film 186: $\sin^2 \vartheta/2 = 0,0218 h^2 + 0,0058 k^2 + 0,01267 l^2$. Bemerkenswert ist, daß für alle 4 Stoffe die gleichen Konstanten gelten, mit Ausnahme des nach Gleichung (2) hergestellten Calcium-Natriumphosphats, dessen K_{33} -Konstante um ein geringes größer gewählt werden mußte als bei den 3 anderen Stoffen. Es dürfte damit zur Genüge erwiesen sein, daß es einen „Karbonat-Natrium-Rhenanit“ der von F. u. M.

¹⁾ F. u. M. benutzen für die Reinigung einiger Präparate des Rhenanits eine Auslaugung mit Ammonchlorid- bzw. -nitrat-Lösung. Wir nehmen an, daß bei den von uns nachgearbeiteten Versuchen, die nach F. u. M. zu reinem „Rhenanit“ führen, die Auslaugung unterblieben ist.

²⁾ J. GOUBEAU, H. KOLB u. H. G. KRALL, Z. anorg. allg. Chem. 236 (1938), 45.

³⁾ M. STRAUMANIS u. A. JEVINS, Naturwiss. 23 (1935), 833.

Auswertung der Röntgen-Aufnahmen von CaNaPO_4

Film 186, Darstellung (2)					Film 190, Darstellung (1)				
I	$\theta/2$ korr.	$\sin^2 \theta/2 \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2 \theta/2 \cdot 10^3$ ber.	h k l	I	$\theta/2$ korr.	$\sin^2 \theta/2 \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2 \theta/2 \cdot 10^3$ ber.	h k l
m	12,0	43,2	45,0	1 2 0	ss	8,2	20,3	21,8	1 0 0
					m	12,0	43,2	45,0	1 2 0
					ss	13,2	52,1	52,2	0 3 0
s	16,1	76,9	{ 74,0 73,9	1 3 0 0 2 2	s	15,8	74,1	{ 74,0 73,3	1 3 0 0 2 2
st	16,6	81,6	78,3	1 1 2	st	16,5	80,7	77,7	1 1 2
st	17,2	87,4	87,2	2 0 0	st	17,1	86,5	87,2	2 0 0
ss	18,3	98,6	95,7	1 2 2					
ss	18,9	104,9	105,7	2 1 1					
ss	19,8	114,7	114,0	0 0 3	ss	19,7	113,6	112,7	0 0 3
			123,1	2 2 1				122,9	2 2 1
ss	20,3	120,4	{ 119,8 124,7	0 1 3 1 3 2	ss	20,2	119,2	{ 118,5 124,1	0 1 3 1 3 2
m	21,1	129,6	137,9	2 0 2	s m	20,8	126,1		
ss	21,8	137,9	152,0	2 3 1	s-m	22,7	148,9	151,9	2 3 1
m	22,9	151,4	161,1	2 2 2	m	23,9	164,1	160,5	2 2 2
m-st	24,2	168,0	202,7	0 0 4	s	26,6	200,5	200,3	0 0 4
s	26,8	203,3	208,8	0 6 0	ss	27,2	208,9	208,8	0 6 0
s	27,3	210,4							
s-m	30,2	253,0	254,9	0 3 4	s-m	30,2	253,0	252,5	0 3 4
s	31,7	276,1	276,7	1 3 4	s	31,7	276,1	274,3	1 3 4
m	32,9	295,0	295,5	0 4 4	s-m	32,8	293,5	293,1	0 4 4
m-s	34,2	315,9	316,8	0 0 5	s	34,0	312,7	313,0	0 0 5
m-s	35,2	332,3	333,4	3 2 3	s	35,0	329,0	332,1	3 2 3
			344,6	1 6 3				343,3	1 6 3
m-s	35,9	343,8	{ 341,2 356,7	3 5 0 1 7 2	s	35,7	340,5	{ 341,2 356,1	3 5 0 1 7 2
s	36,6	355,5	399,5	4 0 2	s	36,5	353,8	398,9	4 0 2
s	38,9	394,3			s	38,7	390,9	417,5	3 6 1
			456,1	0 0 6	ss	40,2	416,6	{ 450,7 453,9	0 0 6 3 5 3
s	42,6	458,2	{ 455,2 515,0	3 5 3 4 3 3	s	42,6	458,2		
			536,2	3 2 5	ss	46,0	517,4	513,7	4 3 3
s	46,2	520,9	545,0	5 0 0	ss	47,0	534,9	532,4	3 2 5
s	47,0	534,9	{ 549,0 574,7	2 5 5 4 2 4	ss	47,6	545,3	{ 545,0 545,2	5 0 0 2 5 5
s	47,9	550,5	620,8	0 0 7					
ss	49,3	574,8	650,5	5 4 1	ss	51,9	619,3	613,5	0 0 7
s	51,9	619,3			ss	53,7	649,5	650,3	5 4 1
s	53,5	646,2							
			740,3	0 7 6					
s	59,2	737,8	784,8	6 0 0					
s	62,2	782,5	810,6	4 5 5				806,8	4 5 5
m	64,2	810,6	{ 810,9 0 0 8	0 0 8	m	64,1	809,2	{ 801,3 0 0 8	0 0 8

angegebenen Zusammensetzung nicht geben kann, sondern daß es sich bei den nach Gleichungen (3) und (4) dargestellten Stoffen ebenfalls um Calcium-Natriumphosphat handelt. Die von F. u. M. angegebene Formel $\text{Ca}_4\text{Na}_6(\text{PO}_4)_4\text{CO}_3$ läßt sich auch ohne

Tabelle 1

Auswertung der Röntgen-Aufnahmen von „Carbonat-Natrium-Rhenanit“

Film 192, Darstellung (4)						Film 200, Darstellung (3)					
<i>h k l</i>	I	$\vartheta/2$ korr.	$\sin^2 \vartheta/2 \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2 \vartheta/2 \cdot 10^3$ ber.	<i>h k l</i>	I	$\vartheta/2$ korr.	$\sin^2 \vartheta/2 \cdot 10^3$ gef.	$\sin^2 \vartheta/2 \cdot 10^3$ ber.	<i>h k l</i>	
100	ss	8,1	19,9	21,8	100	ss	8,0	19,4	21,8	100	
120	m	11,85	42,1	45,0	120	m	11,8	41,8	45,0	120	
030	ss	13,2	52,1	52,2	030	ss	13,2	52,1	52,2	030	
	ss	14,8	65,3	64,7	031	ss	14,7	64,4	64,7	031	
112	st	16,4	79,7	77,7	112	st	16,5	80,7	77,7	112	
200	st	17,0	85,5	87,2	200	st	16,8	83,5	87,2	200	
003	s	19,6	112,5	112,7	003	s	19,7	113,6	112,7	003	
221				122,9	221						
013	s	20,3	120,4	118,5	013						
132	m	20,8	126,1	124,1	132	m	20,8	126,1	124,1	132	
231	ss	21,7	136,7	137,3	202						
222	m	22,7	148,9	151,9	231	m	22,8	150,2	151,9	231	
004	m-st	23,8	162,8	160,5	222	m-st	23,8	162,8	160,5	222	
060	s	26,5	199,1	200,3	004	s	26,7	201,9	200,3	004	
	s	27,1	207,5	208,8	060	s	27,3	210,4	208,8	060	
034	ss	28,8	232,1	232,2	250	ss	28,5	227,7	232,2	250	
134	m	30,2	253,0	252,5	034	m	30,0	250,0	252,5	034	
044	s	31,7	276,1	274,3	134	s	31,7	276,1	274,3	134	
005	m	32,8	293,5	293,1	044	m	32,8	293,5	293,1	044	
323	s	34,1	314,3	313,0	005	s	33,9	311,1	313,0	005	
163	s	35,0	329,0	332,1	323	s	35,1	330,6	332,1	323	
350	s	35,8	342,2	343,3	163						
				341,2	350						
172	s	36,5	353,8	356,1	172	s	36,7	357,2	356,1	172	
402	s	38,8	392,6	398,9	402	s	38,8	392,6	398,9	402	
361	s	39,9	411,5	417,5	361	s	40,3	418,3	417,5	361	
006				450,7	006				450,7	006	
353	m	42,4	454,7	453,9	353	s-m	42,5	456,4	453,9	353	
	ss	44,7	494,8	495,7	126	s	44,7	494,8	495,7	126	
33	s	46,0	517,4	513,7	433	ss	46,1	519,2	513,7	433	
25						ss	46,9	533,1	532,4	325	
00				545,0	500				545,0	500	
55	s	47,7	547,1	545,2	255	ss	47,7	547,1	545,2	255	
	ss	49,0	569,6	572,3	424	ss	48,9	567,9	572,3	424	
07	ss	51,8	617,6	613,5	007	s	51,7	615,9	613,5	007	
41	ss	53,7	649,5	650,3	541	ss	53,3	642,8	650,3	541	
	ss	55,1	672,6	679,7	2101	ss	55,5	679,2	679,7	2101	
	ss	58,9	733,2	734,9	076	s	59,1	736,3	734,9	076	
55											
08	s	63,9	806,5	806,8	455	s	63,9	806,5	806,8	455	
				801,3	008				801,3	008	

weiteres auflösen nach $4\text{CaNaPO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$. Das auf 1 Mol CaNaPO_4 kommende $1/4$ Mol Na_2CO_3 kann nicht im Gitter des Calcium-Natriumphosphats befindlich gedacht werden (was schon aus Symmetriegründen schwer vorstellbar wäre), da gerade die Gitter-

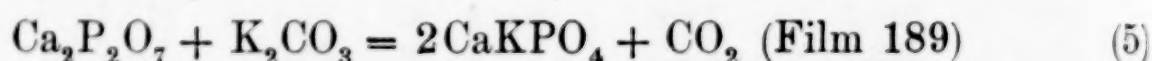
konstanten der Stoffe 3 und 4 völlig mit denen des reinen Calcium-Natriumphosphats nach Darstellung 1 übereinstimmen. Es ist daher das Natriumkarbonat dem Calcium-Natriumphosphat lediglich beigemengt.

Die Gitterkonstanten der rhombischen Niedertemperaturform des Calcium-Natriumphosphats ergeben sich aus den Konstanten der quadratischen Form zu: $a = 5,20_5 \text{ \AA}$, $b = 10,09 \text{ \AA}$, $c = 6,87 \text{ \AA}$ (Filme 190, 192, 200), $a:b:c = 0,516:1:0,680$. (Das nach F. u. M. dargestellte Calcium-Natriumphosphat (Film 186) besitzt die Gitterkonstanten: $a = 5,20_5 \text{ \AA}$, $b = 10,09 \text{ \AA}$, $c = 6,83 \text{ \AA}$, $a:b:c = 0,516:1:0,677$. Der Wert für c ist um nur 0,6% kleiner als der obige.)

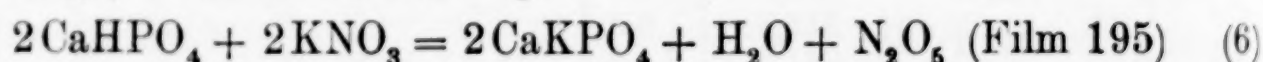
Eine vollständige Strukturbestimmung des Calcium-Natriumphosphats ist beabsichtigt im Zusammenhang mit Untersuchungen über andere Alkali-Erdalkaliphosphate.

2. „ α - und β -Kalium-Rhenanit“

Es wurden hergestellt 1. Calcium-Kaliumphosphat nach H. ROSE¹⁾ nach der Gleichung:



durch 5 stündiges Erhitzen der Ausgangsmischung auf 1000° und Abschrecken; 2. „ α -Kalium-Rhenanit“ nach F. u. M. (II, S. 54, Tab. 2, Vers. 2_{II}b) nach der Gleichung:



durch 3 stündiges Erhitzen auf 1200° und Abschrecken; 3. „ β -Kalium-Rhenanit“ durch Tempern von „ α -Kalium-Rhenanit“ bei 600° während 6 Stunden nach den Angaben von F. u. M. (II, S. 57, Tab. 4, Anmerk.). (Film 199.) Das Auslaugen mit wäßriger Ammoniumnitrat-Lösung, wie es F. u. M. angeben, wurde nicht durchgeführt, da die Ausgangsmischung so gewählt war, daß störende Stoffe nicht entstehen können.

Die mittels Kupfer- K_α -Strahlung (Kamera-Durchmesser 57,3 mm) hergestellten Pulverdiagramme sind in Abb. 1 graphisch wiedergegeben. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß die drei Diagramme völlig untereinander übereinstimmen. Von einer Strukturänderung, wie sie für den Übergang von α - zu β -Kalium-Rhenanit nach F. u. M. eintreten müßte, kann keine Rede sein. Auch die von F. u. M. darüber veröffentlichten Röntgendiagramme (II, S. 69) lassen dies nicht erkennen, da sie dem Augenschein nach identisch sind. F. u. M.

¹⁾ H. ROSE, Pogg. Ann. 77 (1849), 291.

sagen, daß das Röntgendiagramm des „ β -Kalium-Rhenanits“ „dem des schon bekannten Kalium-Rhenanits ähnelte, nur linienreicher war (d. h. die meisten Linien waren aufgespalten)“. Die Aufspaltung von Linien, die bei der α -Form breit sind, in schmale, scharfe Linien, was übrigens aus den veröffentlichten Diagrammen gar nicht ersichtlich ist, läßt sich doch ohne weiteres durch eine bessere Kristallisation bei der einige Stunden getemperten Probe gegenüber der abgeschreckten Ausgangsform erklären. Es gibt also keinen „ α - und β -Kalium-Rhenanit“, sondern nur ein Calcium-Kaliumphosphat.

Die Strukturanalyse des Calcium-Kaliumphosphats wird später in dem schon erwähnten Zusammenhang durchgeführt werden.

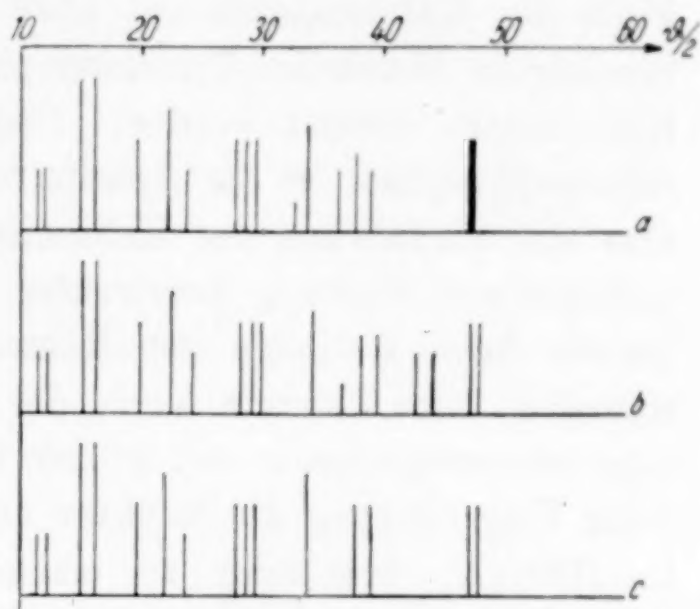


Abb. 1. Röntgendiagramme des Calcium-Kaliumphosphats und des „ α - und β -Kalium-Rhenanits“.

- a) Calcium-Kaliumphosphat (Film 189)
- b) „ α -Kalium-Rhenanit“ (Film 195)
- c) „ β -Kalium-Rhenanit“ (Film 199)

3. „Kaliumapatit“

Das von F. u. M. veröffentlichte Röntgendiagramm des „Kaliumapatits“ (II, S. 69), der die Zusammensetzung $\text{Ca}_8\text{K}_2(\text{PO}_4)_6$ haben soll, ist dem Augenschein nach dem des Calcium-Kaliumphosphats („Kalium-Rhenanit“) völlig ähnlich. Es liegt daher nahe, den „Kaliumapatit“ als infolge seiner Herstellungsweise durch Calciumphosphat verunreinigtes Calcium-Kaliumphosphat aufzufassen, indem die Formel $\text{Ca}_8\text{K}_2(\text{PO}_4)_6$ aufgelöst wird, z. B. nach $2\text{CaKPO}_4 + 2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Dieses extreme Verhältnis, das sich im Röntgendiagramm ausprägen müßte, ist in den von F. u. M. benutzten Ausgangsmischungen nie erreicht worden. Welche Verschiebungen dieses Verhältnisses beim Auslaugen der Glühprodukte in wäßrigem Medium eintreten, läßt sich bei dem bisher unbekannten Verhalten der Alkali-Calciumphosphate gegen Wasser nicht aussagen.

Außerdem ist die von F. u. M. vorgebrachte Verteidigung der Apatitstruktur des angeblichen Kaliumapatits durch Vergleich mit den Verhältnissen bei den Bleiphosphaten mittlerweile hinfällig geworden durch die Aufklärung der bisher dort vorhandenen Irrtümer.

Auf diese Dinge kann hier wegen Raumersparnis nur kurz eingegangen werden. Nach F. ZAMBONINI und A. FERRARI¹⁾ soll tertiäres Bleiphosphat, dessen Formel zu verdreifachen wäre zu $\text{Pb}_9(\text{PO}_4)_6$, Apatitstruktur besitzen. F. u. M. folgern nun: „Im vorliegenden Falle des Kaliumapatits ist aber in je drei zum Elementarkörper vereinigten Molekülen Tricalciumphosphat ein Calciumion durch zwei Kaliumionen ersetzt worden. Dadurch wird die Struktur des Tricalciumphosphats in die Apatitstruktur übergeführt. Es kann hier also die Einführung der Kaliumionen mit ihrem größeren Ionenradius diese Wirkung hervorrufen, d. h. daß im Falle des Bleies bereits neun Kationen zur Raumerfüllung des Gitters ausreichen, während beim Calcium noch der Ersatz eines Calciumions durch zwei einwertige Ionen mit größerem Radius notwendig ist, um durch diese Vergrößerung die Struktur auch ohne die X-Atome der Formel $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ beständig zu machen“ (II, S. 61). Nun hat aber R. KLEMENT²⁾ unmittelbar nach Erscheinen der zweiten Arbeit von F. u. M. nachgewiesen, daß das von F. ZAMBONINI und A. FERRARI untersuchte tertiäre Bleiphosphat in Wirklichkeit Blei-Hydroxylapatit ist, und daß das wirkliche tertiäre Bleiphosphat ein ganz anderes Gitter als ein Apatit besitzt. Somit sind also die Überlegungen von F. u. M. keineswegs stichhaltig und tertiäres Bleiphosphat kann also nicht mehr mit Kaliumapatit verglichen werden. Eine Verbindung $\text{Ca}_8\text{K}_2(\text{PO}_4)_6$ kann also auch kein Apatit sein. Ferner bleibt im Gegensatz zu der Stellungnahme von F. u. M. die Auffassung zu Recht bestehen, daß die beiden X-Atome im Apatit [allgemeine Formel $\text{Me}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$] besonders wesentlich für den Aufbau eines Apatits sind und daß nur bei ihrer Anwesenheit die Apatitstruktur beständig ist³⁾.

Obwohl die Existenz des „Kaliumapatits“ nach diesen Darlegungen äußerst zweifelhaft ist, wurden zur experimentellen Prüfung der Frage nachgearbeitet die von F. u. M. (II, S. 59, Tabelle 5) angegebenen Versuche 13b und 13_{IV}b. Danach werden Gemische aus

¹⁾ F. ZAMBONINI u. A. FERRARI, Atti R. Accad. naz. Lincei, Roma [6] 7 (1928) 283.

²⁾ R. KLEMENT, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 161.

³⁾ M. MEHMEL, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A. d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] **75** (1930), 323; Z. physik. Chem. Abt. B **15** (1932), 223; G. TRÖMEL, Z. physik. Chem. Abt. A **158** (1932), 422; G. TRÖMEL u. H. MÖLLER, Z. anorg. allg. Chem. **206** (1932), 227; R. KLEMENT, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 161; D. Mc CONNELL, Amer. Mineralogist **23** (1938), 1.

$3\text{CaHPO}_4 + 2\text{KNO}_3$ bzw. $1,5\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{KNO}_3$ bei 1100° 3 Stunden lang in einem von CO_2 befreiten Luftstrom erhitzt und dann abgeschreckt. Die röntgenographische Prüfung (vgl. Abb. 2) ergab bei beiden Stoffen in je 2 Ansätzen (Filme 194 und 196) im Gegensatz zu F. u. M. weder das Vorliegen einer Apatitstruktur noch der Struktur des Calcium-Kaliumphosphats. Vielmehr enthalten die Stoffe viel β -Tricalciumphosphat, wie sich aus Abb. 2, Diagramme b und c ergibt, in denen die Linien des β -Tricalciumphosphats durch \circ gekennzeichnet sind. Nur auf dem Film 194 sind einige Interferenzen des β -Tricalciumphosphats verstärkt, und zwar durch die fast genau an derselben Stelle liegenden stärksten Interferenzen des Calcium-Kaliumphosphats (bezeichnet durch \vee). Es sind dies die Linien des Calcium-Kaliumphosphats bei $9/2 = 15,0$ (sst), 16,1 (sst), 19,7 (m), 22,3 (st), 23,9 (s) und 33,6 (m-st). Hier ist also auch etwas Calcium-Kaliumphosphat entstanden, wie dies aus dem Ausgangsgemisch auch erklärlich ist. — Das Auftreten von β -Tricalciumphosphat haben auch F. u. M. beobachtet, wenn die Stoffe langsam abgekühlt werden (II, S. 62).

Um den „Kaliumapatit“ von seinen Beimengungen zu befreien, laugen F. u. M. die erhaltenen Glühprodukte mit Ammoniumcitratlösung aus. Wir haben dies mit unseren Glühprodukten ebenfalls getan. Dabei bekommen wir keine Stoffe, deren Röntgendiagramm Apatitstruktur aufweist, sondern das schon ursprünglich vorhandene

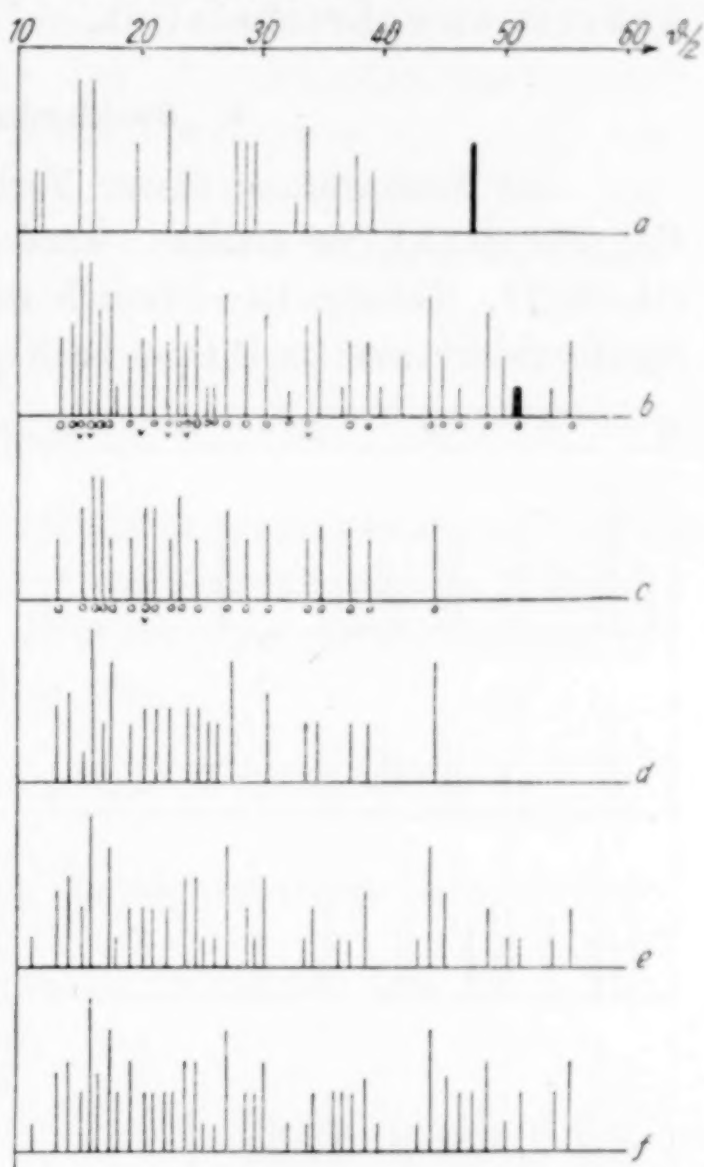


Abb. 2. Röntgendiagramme des „Kaliumapatits“.

- a) Calcium-Kaliumphosphat (z. Vergl.)
- b) Glühprodukt aus $3\text{CaHPO}_4 + 2\text{KNO}_3$ (Film 194)
- c) Glühprodukt aus $1,5\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{KNO}_3$ (Film 196)
- d) Stoff b ausgelaugt (Film 197)
- e) Stoff c ausgelaugt (Film 198)
- f) β -Tricalciumphosphat (zum Vergleich)
- \circ = Linien des β -Tricalciumphosphats
- \vee = Linien d. Calcium-Kaliumphosphats

β -Tricalciumphosphat tritt nur noch deutlicher hervor (Filme 197 und 198, Abb. 2, Diagramme d und e). Danach ist also die Existenz eines „Kaliumapatits“ von der Formel $\text{Ca}_3\text{K}_2(\text{PO}_4)_6$ äußerst unwahrscheinlich.

4. „Dicalciumkarbonatapatit“

Zur Nachprüfung dieser Verbindung, der F. u. M. die Formel $\text{Ca}_{11}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_2$ zu erteilen, wurde nur ein Versuch nachgearbeitet (II, S. 71, Tabelle 12, Versuch 3a). Es wurden 1 Mol $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (synthetisiert aus $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaCO}_3$) mit 1 Mol K_2CO_3 in CO_2 -Atmosphäre 3 Stunden bei 1200°

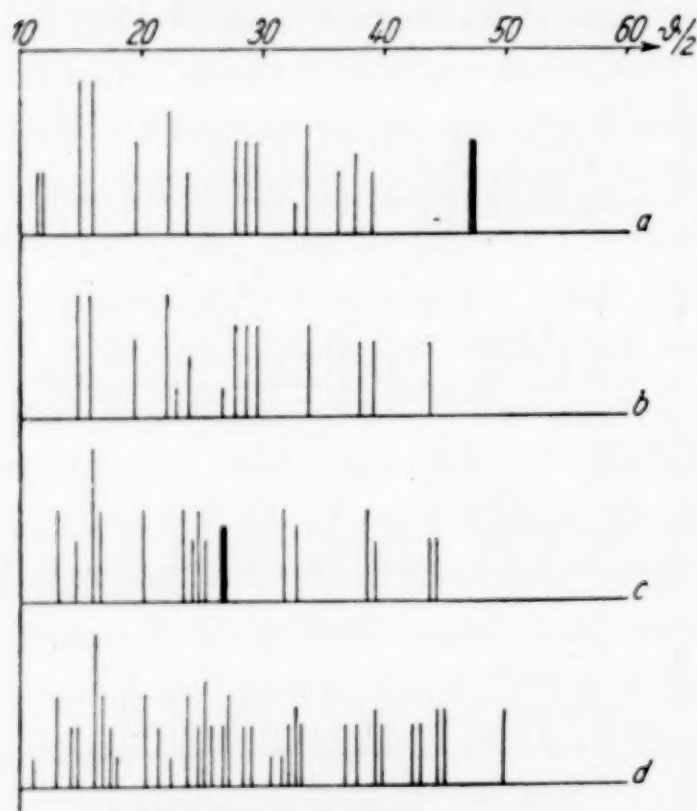


Abb. 3. Röntgendiagramme des „Dicalciumkarbonatapatits“.

- a) Calcium-Kaliumphosphat (zum Vergl.)
- b) Glühprodukt aus $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$
- c) Stoff b ausgelaugt
- d) Hydroxylapatit (zum Vergleich)

erhitzt, langsam abgekühlt und mit Ammoniumzitratlösung ausgelaugt. Die Umsetzung beim Glühen könnte folgendermaßen verlaufen: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 = 2\text{CaKPO}_4 + \text{CaCO}_3$. In Übereinstimmung mit F. u. M. (II, S. 72 oben) fanden wir denn auch als Diagramm des Glühproduktes das des Calcium-Kaliumphosphats („Kalium-Rhenanit“) (vgl. Abb. 3, Diagramm b). Das ausgelaugte Produkt zeigt Apatitstruktur, aber die des Hydroxylapatits (Abb. 3, Diagramm c). Zwar enthält das ausgelaugte Produkt noch reichlich Karbonat, wie auch F. u. M. gefunden haben. Dies kann erstens

dadurch bedingt sein, daß Calciumkarbonat in Ammoniumzitratlösung nur wenig löslich ist. Zweitens könnte auch vielleicht wirklich ein Karbonatapatit entstanden sein. Jedoch ist dessen Deutung nach F. u. M. unsicher, insofern als sie annehmen, daß die CO_3^{2-} -Gruppe die beiden X-Atome ersetzt bzw. in diesem Falle sogar eine CO_3^{2-} -Gruppe je ein X-Atom. Außerdem können F. u. M. das über einen Apatit hinausgehende 11. Calciumatom nicht im Gitter unterbringen, was auch nach dem genau bekannten Bau des Apatitgitters eine Unmöglichkeit bleiben dürfte. Wenn es schon Karbonat-

apatite gibt, dann sollte zu ihrer Deutung vielmehr die sorgfältig begründete Auffassung von D. Mc CONNELL¹⁾ herangezogen werden, die im Apatit die X-Stellen unangetastet läßt und das CO_3 an Stelle von PO_4 bzw. C an Stelle von Ca treten läßt.

Es ergibt sich also auch für den „Dicalciumkarbonatapatit“ [entsprechendes gilt für den „Natriumkarbonatapatit“ (I, S. 11)], daß seine Deutung, wenn nicht sogar seine Existenz zweifelhaft ist. Die Bezeichnung „Apatit“ sollte nur gelten für Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{Me}^{II}_{10}(\text{RO}_4)_6\text{X}_2$ mit der Raumgruppe C_{6h}^2 . Andere Verbindungen meist anderer Zusammensetzung, wie sie vor allem F. u. M. beschreiben, sollten Namen ohne den Zusatz „Apatit“ bekommen.

Eine Reihe von in diesen Bemerkungen angeschnittenen Fragen bedarf noch weiterer eingehenderer Untersuchung, die in Zukunft im Zusammenhang mit anderen Arbeiten über Alkali-Erdalkaliphosphate zur Durchführung kommen wird.

¹⁾ D. Mc CONNELL, l. c.; Amer. Mineralogist **22** (1937), 977.

Frankfurt a. M., Universität, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Oktober 1938.

Über die Beziehungen des Berylliums zur Gruppe der Vitriolbildner und der Erdalkalimetalle. V.

Von W. SCHRÖDER

IV. Über die Doppelsalzbildung zwischen Ammonium- und Berylliumsulfat im Vergleich mit der der Vitriole. I.

(Mitbearbeitet von H. SCHWEDT)

Mit 7 Abbildungen im Text

Wie wir vor kurzem berichten konnten, bildet das Berylliumsulfat in dem Temperaturbereich 0—100° mit dem Natriumsulfat als einziges Doppelsalz den Vanthoffit (1:3)¹⁾, mit dem Kaliumsulfat den Kalium-Löweit (1:1:2)²⁾. Das Fehlen der übrigen für die Vb.³⁾ charakteristischen DS.-Typen, nämlich des K-Schönits (1:1:6), des K-Leonits (1:1:4) und des Na-Astrakanits (1:1:4), war nicht überraschend, da das BeSO_4 selbst maximal nur vier Moleküle Wasser zu binden vermag, also derartig wasserreiche DS.e von ihm nicht zu erwarten waren. Auffallend erscheint hingegen das Ausbleiben eines Na-Löweits, der allerdings auch in den zugehörigen ternären Systemen der Vb. Kobalt⁴⁾, Nickel⁵⁾ und Zink⁶⁾ bisher noch nicht nachgewiesen werden konnte. Wir haben schon früher¹⁾ darauf

¹⁾ W. SCHRÖDER, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 39, 225.

²⁾ W. SCHRÖDER, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 399.

³⁾ Es werden folgende Abkürzungen gebraucht: $\text{BeSO}_4 = \text{Be}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{NH}_4$, $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Be}_4$, Vitriolbildner = Vb., Vb. $\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1:1:6$, 2 Vb. $\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 2:1$, Tetrahydrat = 4H, Doppelsalz oder -sulfat = DS., Bodenkörper = BK., Versuchssystem = VS., Löslichkeitspunkt = LP., Löslichkeitskurve = LK., Dichtekurve = DK., usw.

⁴⁾ A. u. H. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **179** (1929), 369; A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **202** (1931), 161; J. KOPPEL, Z. physik. Chem. Abt. A **52** (1905), 394.

⁵⁾ A. u. H. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **179** (1929), 376; A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **202** (1931), 170; J. KOPPEL, Z. physik. Chem. Abt. A **52** (1905), 400.

⁶⁾ J. KOPPEL, Z. physik. Chem. Abt. A **52** (1905), 408; A. u. H. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **179** (1929), 370; A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **189** (1930), 86.

hingewiesen, daß endgültige Beweise für die Nichtexistenzfähigkeit dieser DS.e wie auch der gleichfalls unter 100° bisher noch nicht gefundenen Vanthoffite des Kobalts⁴⁾, Nickels⁵⁾ und Kupfers⁷⁾ noch nicht erbracht worden sind, da die von den Forschern für ausreichend erachteten Versuchszeiten zur spontanen Bildung der Keime dieser DS.e vielleicht nicht ausgereicht haben können. Weitere Untersuchungen müssen ferner noch klarstellen, ob z. B. die fehlenden Vanthoffite nicht oberhalb von 100° als BK. beständig sind. In dem wasserfreien System $\text{CoSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4$ tritt nach dem von CALCAGNI und MAROTTA⁸⁾ aufgestellten Schmelzdiagramm Vanthoffit auf. Auch der Langbeinit (2:1) als K-DS.-Typ der Vb. ist bisher nur in den Magnesium-⁹⁾ und Mangan-haltigen¹⁰⁾ ternären Systemen gefunden, bei der Untersuchung der wasserfreien binären Systeme jedoch von allen Vb.n außer Eisen entweder präparativ¹¹⁾ oder durch thermische Analyse^{8, 12)} nachgewiesen worden, also mit Bestimmtheit auch aus wäßriger Lösung bei hohen Temperaturen allgemein zu erwarten. Hingegen ist es fraglich, ob auch das Beryllium dieses wasserfreie 2:1-DS. zu liefern vermag. Nach unseren²⁾ Feststellungen tritt es in dem ternären Systeme bis 100° nicht auf, wohl nach GRAHMANN¹³⁾ in dem wasserfreien binären Systeme. Nach späteren, von MARCHAL¹⁴⁾ erhaltenen Untersuchungsergebnissen erscheint es jedoch nicht ausgeschlossen, daß es sich bei dem von dem Schmelzdiagramm angezeigten DS. in Wirklichkeit um den wasserfreien Löweit handelt.

Zur weiteren Klärung der Beziehungen des Berylliums zu den Vb.n und den Erdalkalimetallen in der Art seiner DS.-Bildung haben wir unsere Gleichgewichtsuntersuchungen auch auf das ternäre

⁷⁾ J. KOPPEL, Z. physik. Chem. Abt. A 42 (1903), 1; A. u. H. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. 179 (1929), 377.

⁸⁾ G. CALCAGNI u. D. MAROTTA, Gazz. chim. ital. 43 (1913), II, 380.

⁹⁾ A. BENRATH u. A. SICHELSCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. 197 (1931), 113; S. M. LEVI, Z. physik. Chem. Abt. A 106 (1923), 93; J. D'ANS, Die Lösungsgleichgewichte des Systems der Salze ozeanischer Salzablagerungen 1933, S. 151; Kali, verwandte Salze, Erdöl 9 (1915), 193.

¹⁰⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. 189 (1930), 82.

¹¹⁾ F. R. MALLET, J. chem. Soc. London 77 (1900), 216; Proc. chem. Soc. 15 (1900), 227; Mines Mag. 12 (1899), 159.

¹²⁾ G. CALCAGNI u. D. MAROTTA, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 22 (1913) II, 442; Gazz. chim. ital. 44 (1914) I, 494; 45 (1915) II, 368.

¹³⁾ W. GRAHMANN, Z. anorg. Chem. 81 (1913), 265.

¹⁴⁾ G. MARCHAL, J. chim. phys. 22 (1925), 493, 559; Rev. Métallurg. 23 (1926), 357.

System $\text{BeSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ausgedehnt. Über die dort gefundenen Verhältnisse soll im folgenden berichtet werden. Bei der großen Ähnlichkeit, welche die Ammoniumsalze, sowohl was Kristallform als auch Löslichkeit anbetrifft, durchweg mit denen der schwereren Alkalimetalle, vor allem des Kaliums und Rubidiums, aufweisen, ist anzunehmen, daß auch die DS.-Bildung des Ammoniumsulfats z. B. der des Kaliumsulfats mit den Vb.n weitgehend analog sein wird. In der Tat liefern sämtliche Vb. mit dem NH_4 den für sie als K-, Rb-, Cs- und Tl-DS.-Typ sehr charakteristischen Schönit. Die Löslichkeiten besonders der NH_4 - und K-Schönite eines Vb.s weichen ferner nicht wesentlich voneinander ab. Ein starker Löslichkeitsunterschied besteht hingegen zwischen den einfachen Sulfaten des Kaliums und Ammoniums; denn die Löslichkeit des Ks variiert in dem Temperaturgebiet $0-100^\circ$ zwischen 6,8 und 19,3%, die des NH_4 s zwischen 41,4 und 50,8%. Entsprechend wird das NH_4 in den ternären Polythermen viel stärker an den Rand zurückgedrängt als das K, und so nehmen die Felder der NH_4 -Schönite eine weit größere x -Breite ein als die des Ks. Man sollte nun weiter erwarten, daß bei der außerordentlich großen Löslichkeit des NH_4 s die Entwässerungsprodukte des Schönits, also z. B. der Leonit (1:1:4) und der Löweit (1:1:2), in den NH_4 -haltigen Systemen schon bei viel tieferen Temperaturen auftreten müßten als in den K-haltigen. Auffallenderweise ist nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen das Gegenteil der Fall: Während z. B. von Kadmium und Mangan, deren 7He auch schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen unbeständig werden, die K-Schönite bisher noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden sind, ist der NH_4 -Schönit des Mangans von unter $0-46^\circ$ ¹⁵⁾ und des Kadmiums von unter $0-47^\circ$ ¹⁶⁾ existenzfähig. Den Gleichgewichtsbefunden BENRATH's nach erstrecken sich ferner die polythermen Felder der NH_4 -Schönite des Magnesiums¹⁷⁾, Zinks¹⁸⁾, Kobalts¹⁹⁾ und Nickels²⁰⁾ von unter 0° bis weit über 100° , während der K-Schönit des

¹⁵⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **195** (1931), 249; R. M. CAVEN u. W. JOHNSTON, J. chem. Soc. London **129** (1926), 2628; **130** (1927), 2358; F. A. H. SCHREINEMAKERS, Chem. Weekblad **6** (1909), 131.

¹⁶⁾ A. BENRATH u. W. THIEMANN, Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932), 182.

¹⁷⁾ l. c. unter ¹⁶⁾, Seite 179.

¹⁸⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **202** (1931), 161.

¹⁹⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932), 170.

²⁰⁾ l. c. unter ¹⁹⁾, Seite 173.

Magnesiums bei $47,5^{\circ}$ ²¹⁾, des Eisens bei ungefähr 30° ²²⁾ und des Kobalts bei ungefähr 94° ¹⁹⁾ bereits die Höchsttemperatur ihres stabilen Auftretens erreichen. Das Kaliumsulfat bildet weiterhin mit dem Magnesium schon von 41° ²¹⁾, dem Eisen von ungefähr 30° ²²⁾, dem Mangan¹⁰⁾ und Kadmium²³⁾ von unter 0° ab einen Leonit. Ein NH_4 -Leonit ist dagegen noch von keinem einzigen Vb. beschrieben worden. Die nächste Entwässerungsstufe des Schönlits, der Löweit, welcher in den ternären Systemen unterhalb von 100° als K-DS. nur vom Eisen (von ungefähr 87° ab)²²⁾ und vom Mangan (von $34\text{—}74^{\circ}$)¹⁰⁾ gefunden worden ist und, wie man wiederum zunächst vermuten sollte, von dem leicht löslichen NH_4 vorzugsweise gebildet werden müßte, ist nur in der $0\text{—}100^{\circ}$ -Polytherme des $\text{Cd-NH}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Systems als BK. (von $46\text{—}53,5^{\circ}$)¹⁶⁾ gefaßt worden. Endlich hat sich der Langbeinit (2:1), welcher als K-Salz unter 100° zwar nur vom Magnesium (von $66,5^{\circ}$ ab)²¹⁾ und Mangan (von 25° ab)¹⁰⁾ als stabiles DS. ermittelt worden, bei höheren Temperaturen jedoch wahrscheinlich von allen Vb.n zu erwarten ist, als NH_4 -Salz nur vom Mangan von (28° bis über 100°)¹⁶⁾ und Kadmium (von 48° bis über 100°)¹⁶⁾ nachweisen lassen. In dem ganzen Verhalten der Vitriole bei der DS.-Bildung mit dem NH_4 kommt also nicht nur die entwässernde Wirkung der leicht löslichen Alkalisulfatkomponente überhaupt nicht zum Ausdruck, sie ist sogar von der anderer Faktoren, unter denen raum- und valenzchemische die Hauptrolle spielen werden, derart überlagert, daß selbst die vom K bekannten wasserarmen DS.e als NH_4 -Salze nicht erscheinen und die NH_4 -Schönite sich beständiger als die des Ks erweisen.

Bei diesem Mangel an NH_4 -DS.en lassen sich Beziehungen zwischen dem Hydratwassergehalt der Vitriole und der Art ihrer DS.-Bildung nicht sicher erkennen und entsprechend auch kaum genauere Voraussagen darüber geben, welche NH_4 -DS.e von dem Beryllium für den Fall, daß es sich den Vb.n analog verhält, zu erwarten sind. Da der NH_4 -Langbeinit und -Löweit nur vom Kadmium und Mangan, also den Vitriolen gebildet werden, deren höhere Hydrate die geringste und deren Kieserite die größte Beständigkeit aufweisen, ist auch für das Beryllium mit dem Auftreten dieser NH_4 DS.e zu rechnen. Daß das selbst bei 0° nur als $8/3\text{ H}$ stabile Kadmiumsulfat einen erst oberhalb von 47°

²¹⁾ A. BENRATH u. A. SICHELSCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. **197** (1931), 120.

²²⁾ F. W. KÜSTER u. A. THIEL, Z. anorg. Chem. **21** (1899), 116.

²³⁾ A. BENRATH u. C. THÖNNESSEN, Z. anorg. allg. Chem. **203** (1932), 405.

verschwindenden NH_4 -Schönit liefert, gibt hingegen noch keinen sicheren Anhalt für die etwaige Existenzfähigkeit eines gleich zusammengesetzten Be-DS.es; denn die Bildung dieses DS.-Typs setzt wohl allgemein voraus, daß das Sulfat des zweiwertigen Metalls stabil oder labil sechs oder sieben Moleküle Wasser anzulagern vermag.

Über die DS.-Bildung zwischen Beryllium- und Ammoniumsulfat liegen bereits folgende Literaturangaben vor: Nach ATTERBERG²⁴⁾ kristallisiert aus einer bis zur Sirupdicke eingeeengten Lösung gleicher Äquivalente der Komponenten ein Salz der Zusammensetzung $\text{BeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus, das bei 110° sein gesamtes Kristallwasser verlieren soll. BRITTON²⁵⁾ stellte die 25° -Isotherme des ternären Systems auf und fand, daß das einzige auftretende DS. in der Zusammensetzung dem von ATTERBERG gefundenen entspricht. Wie weit die nach seinen Untersuchungsergebnissen bestehenden Löslichkeitsverhältnisse von den wirklich vorliegenden abweichen, werden wir später an Hand unserer eigenen Befunde noch auseinanderzusetzen haben.

Als Ausgangskemikalien haben wir wiederum das von der Firma Dr. Theodor Schuchardt, G. m. b. H., Görlitz, für unsere Zwecke gelieferte Be4-Sonderpräparat und Ammoniumsulfat pro analysi der Firma E. Merck, Darmstadt, benutzt.

Zur analytischen Trennung der beiden im Gemisch vorliegenden Sulfate haben wir den Gehalt an Beryllium und Ammonium direkt bestimmt. Hierzu wurde das Beryllium nach der von uns²⁶⁾ gegebenen, sich auf das ČUPR'sche Verfahren²⁷⁾ stützenden Vorschrift als Ammoniumphosphat gefällt und dieses nach dem Auswaschen durch Glühen in Pyrophosphat verwandelt, das Ammoniak in der üblichen Weise mit starker Natronlauge ausgetrieben und seine Menge durch Rücktitrierung der nicht abgesättigten Normalsäure in der Vorlage ermittelt. Um auch beim Vorliegen sehr kleiner Mengen Be oder NH_4 die Genauigkeit der Analysenverfahren zu sichern, wurde bei der Ammoniakdestillation der vorher genau bestimmte Apparatfehler berücksichtigt und beim Abtrennen des Phosphatniederschlages das Waschwasservolumen auf dessen Menge

²⁴⁾ A. ATTERBERG, Svenska Akad. Handl. 12 (1873), Nr. 5, Seite 26; Bull. Soc. chim. France. Documentat [2] 19 (1873), 498.

²⁵⁾ H. TH. ST. BRITTON, J. chem. Soc. London, Trans. 121 (1922), 2612.

²⁶⁾ W. SCHRÖDER, Z. anorg. allg. Chem. 239 (1938), 48.

²⁷⁾ V. ČUPR, Z. analyt. Chem. 76 (1929), 174.

eingestellt. Falls Löslichkeitsproben ausgezeichneter VS.e zu analysieren waren oder es sich um extreme Mischungsverhältnisse handelte, haben wir zur Kontrolle gleichzeitig die Gesamtmenge an vorhandenem SO_4 -Anion nach der von HINTZ und WEBER²⁹⁾ gegebenen Vorschrift als BaSO_4 bestimmt. Die Zuverlässigkeit dieses Verfahren stellten wir an zahlreichen Probegemischen sicher. Als Beleg sind nachstehend die Befunde der Analysen von vier Versuchslösungen, welche die einfachen Sulfate in stark wechselndem Mischungsverhältnis enthielten, angeführt.

Ge- misch Nr.	g BeSO_4 ber.	g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ber.	Gesamt- sulfat als BaSO_4 ber.	g BeSO_4 gef. aus $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$	g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gef. aus NH_3 -Dest.	Gesamt- sulfat als BaSO_4 gef.
I.	0,3039	0,0244	0,7182	0,3041	0,0244	0,7173
II.	0,1216	0,1301	0,4999	0,1216	0,1302	0,4990
III.	0,0760	0,2439	0,5997	0,0758	0,2441	0,5992
IV.	0,0076	0,4879	0,8787	0,0079	0,4880	0,8779

Die zum besseren Vergleich jeweils auf dasselbe Ausgangsvolumen bezogenen Analysenwerte entsprechen nahezu den theoretisch zu erwartenden.

Die Salzkonzentration in den gesättigten Lösungen des hier bearbeiteten Systems erreicht schon bei mittleren Temperaturen derartig hohe Werte, daß der sicheren experimentellen Festlegung der Löslichkeitsverhältnisse außerordentliche Schwierigkeiten erwachsen. Da Art und Existenzbereich der auftretenden DS.e durch unsere Untersuchungen erst aufzuklären waren, mußten wir sämtliche VS.e zunächst wieder mit den einfachen Sulfaten ansetzen. Hierbei galt es, dem Gemisch der beiden festen Salze im Thermostaten unter kräftigem Schütteln so viel Wasser zuzufügen, daß möglichst nur eine zur späteren Analyse ausreichende Menge Salz als BK. verblieb. Denn bei der großen Zähigkeit der gesättigten Lösungen und der geringen Menge Wasser, welche in ihnen etwaigen Umwandlungsprozessen der festen Phase zur Verfügung stand, war von vornherein zu befürchten, daß die wahre Gleichgewichtseinstellung sehr lange auf sich warten und beim Auftreten inkongruenter Systeme mit größeren Mengen nicht stabilen BK.s sich in absehbarer Zeit wahrscheinlich kaum erreichen lassen würde. Je nachdem also zuviel oder überhaupt kein BK. auftrat, mußte Wasser oder Salz

²⁹⁾ E. HINTZ u. H. WEBER, Z. analyt. Chem. 45 (1906), 31; vgl. F. P. TREADWELL, Lehrbuch II.

vorsichtig so lange zugegeben werden, bis die feste Phase in der zweckmäßigen Menge vorlag. Die Tendenz zur spontanen Keimbildung des DS.es wächst mit der Temperatur so stark, daß sich z. B. bei 85° und 100°, nachdem aus unseren ersten Ergebnissen der Aufbau des Phasendiagramms zu erkennen war, die VS.e sofort endgültig ansetzen ließen. Bei mittleren Temperaturen, z. B. 50° und 60°, hingegen führten Ansätze mit der an sich richtigen Menge Wasser im Beständigkeitsbereich des DS.es fast immer zu übersättigten Auflösungen, aus denen meistens auch nach wochenlangem Schütteln kein BK. auskristallisierte. Die freiwillige DS.-Abscheidung ließ sich in solchen Fällen nur durch eine starke Übersättigung in bezug auf das DS. bis fast zur Sättigung an der einen Komponente erzwingen. Metastabile Überschreitungen der einfachen Sulfate können aber hier zu außerordentlich hohen Konzentrationen führen. So wird z. B. bei 75° (vgl. Abb. 5) der Schnittpunkt der den einfachen Salzen zugehörigen Kurvenäste bei ungefähr $x = 37$ und $m = 1,9$, also unterhalb der Grenzlinie $\text{Be}_4\text{-NH}_4$, liegen. Eine solche „Lösung“ würde auch durch Zusammenschmelzen von festem Be_4 und NH_4 nur unter gleichzeitigem Wasserentzug herstellbar sein. War genügend übersättigt, so setzte die Ausscheidung des DS.es langsam ein, hielt meist tagelang an und ergab schließlich so reichlich Salz, daß die an sich schon recht dickflüssigen Lösungen sich in zähe Pasten verwandelten, die sich zu langen Fäden ausziehen und nicht mehr ordentlich durchmischen ließen. Der größte Teil der festen Phase mußte also nachträglich wieder durch vorsichtige Zugabe von Wasser in Lösung gebracht werden, was sich experimentell durchaus nicht immer glatt erreichen ließ. Denn einmal genügte, obwohl wir stets von mindestens 20—30 g festem Salz ausgingen, ein Zuviel von wenigen Tropfen Wasser, um den gesamten BK. wieder zum Verschwinden zu bringen, andererseits ließ sich die Menge des in der Lösung schwebenden, äußerst fein kristallisierten DS.es nur schwer abschätzen. Zahlreiche VS.e, in denen unerwartet zu viel BK. gefunden wurde und deren Analyse zu herausfallenden LP.en führte, mußten als nicht eingestellt verworfen und neu angesetzt werden. Durch Zuhilfenahme von Keimen hätten sich ja diese Schwierigkeiten weitgehend beheben lassen; doch wird bei diesem Vorgehen nur zu leicht das Auftreten metastabiler fester Phasen in gefährlicher Weise gefördert. Erst wenn die Existenzverhältnisse der Salze schon hinreichend klarliegen, läßt sich dieser Kunstgriff unbedenklich anwenden. Die Feinteiligkeit

des DS.es und die hohe Viskosität seiner Mutterlaugen erschwerte bei mittleren Temperaturen häufig auch die einwandfreie Entnahme der Lösungs- und BK.-Proben. Da das DS. nur langsam und unvollständig sedimentiert, war es manchmal nicht zu vermeiden, daß die der Wägepipette vorgesetzte kleine Eintauchnutsche in der Lösung mit ihm in Berührung kam. Sie verstopfte sich dann rasch derart, daß die Filtration unterbrochen werden mußte, bevor die Pipette genügend gefüllt war. So sind bei einer Reihe der VS.e die Dichtebestimmungen mißglückt. Bei höheren Temperaturen gestaltete sich das Arbeiten, obwohl die Gesamtkonzentrationen noch größer waren, wesentlich leichter, und zwar deshalb, weil mit steigender Temperatur die Viskosität der Lösungen ab-, die Kristallisationsfähigkeit des DS.es zunimmt. Die Zusammensetzung der BK. wurde in den meisten Fällen mit Hilfe der Restmethode ermittelt, deren Anwendung hier, wo es sich um hochkonzentrierte, nicht einwandfrei entfernbare Mutterlaugen handelt und die Punkte von Lösung und BK. nahe beieinanderliegen, besonders vorteilhaft ist. Die VS.e, deren feste Phasen direkt analysiert worden sind, haben wir in den Tabellen durch ein Kreuzchen (+) gekennzeichnet. Filtrierpapier wird von den zähflüssigen Lösungen so schlecht benetzt, daß es zum raschen Wegschaffen der anhaftenden Mutterlaugen nicht geeignet war. Sehr gut bewährte sich vorher scharf getrockneter und auf Versuchstemperatur gebrachter Ton.

In der beschriebenen Weise haben wir zunächst die Gleichgewichtsverhältnisse bei den Temperaturen 0° , 25° , 50° , 75° und $99,5^{\circ}$ untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1, 2, 3, 4 und 5 zusammengefaßt und werden von den zugehörigen Abbildungen 1, 2, 4 und 5 in der xm -Berechnung graphisch veranschaulicht. In diesen Diagrammen ist also wieder auf der Abszisse jeweils die NH_4 -Komponente x des Mischungsverhältnisses der wasserfreien Salze in Molzahlen, deren Summe stets gleich 100 genommen wird, aufgetragen, auf der linken Ordinate die Verdünnung m , d. h. die Anzahl Wassermoleküle, die auf ein Mol des wasserfreien Salzgemisches kommen, auf der rechten die auf Wasser von 4° bezogene Dichte Δ der gesättigten Lösungen. Die LP.e sind durch Kreuzchen, die Dichtewerte durch Kreischen gekennzeichnet, die sich aus ihnen ergebenden LK.n ausgezogen, die DK.n gestrichelt eingezeichnet. Als Rührdauer ist in den Tabellen jeweils in der zweiten Spalte angegeben, wieviel Tage die VS.e nach dem letzten Eingriff bis zur Probeentnahme im Thermostaten belassen worden sind. Abb. 1

Tabelle 1
Das System $\text{BeSO}_4\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ bei 0°

Nr.	Rd. Tg.	Lösung				Dichte	Rückstand				Feste Phase
		Gew.-%		xm -Berechn.			Gew.-%		xm -Berechn.		
		% Be	% NH ₄	x	m		% Be	% NH ₄	x	m	
1†	45	26,63	—	0	16,06	1,264	59,17	—	0	4,02	Be 4
2	37	26,50	1,81	5,15	14,96	1,273	54,32	0,26	0,38	4,86	Be 4
3	39	25,99	6,64	16,89	12,56	1,294	49,58	1,79	2,79	5,56	Be 4
4	48	25,34	11,34	26,25	10,75	1,319	53,75	1,91	2,75	4,68	Be 4
5	42	24,34	18,78	38,04	8,45	—	53,75	2,82	4,00	4,52	Be 4
6	51	23,92	22,15	42,40	7,57	1,370	50,45	5,22	7,60	4,74	Be 4
7	50	23,61	26,87	47,51	6,42	—	42,93	18,70	25,71	3,87	Be 4 u. NH ₄
8	31	23,40	27,05	47,90	6,43	1,400	25,99	47,34	59,16	2,44	Be 4 u. NH ₄
9	37	23,62	26,93	47,56	6,40	1,398	25,30	48,67	60,47	2,37	Be 4 u. NH ₄
10	44	22,11	27,63	49,85	6,65	1,386	4,05	85,71	94,39	0,83	NH ₄
11	52	17,41	30,08	57,88	7,41	1,342	6,02	74,74	90,80	1,71	NH ₄
12	55	13,96	31,97	64,59	8,01	1,321	3,34	83,75	95,21	1,08	NH ₄
13	49	5,09	37,60	85,49	9,56	1,260	1,56	79,87	97,61	1,66	NH ₄
14	47	1,97	39,82	94,14	10,09	1,241	1,38	58,44	97,12	4,90	NH ₄
15	39	—	41,39	100	10,38	1,232	—	—	—	—	NH ₄

Tabelle 2
Das System $\text{BeSO}_4\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ bei 25°

Nr.	Rd. Tg.	Lösung				Dichte	Rückstand				Feste Phase
		Gew.-%		<i>x m</i> -Berechn.			Gew.-%		<i>x m</i> -Berechn.		
		% Be	% NH ₄	<i>x</i>	<i>m</i>		% Be	% NH ₄	<i>x</i>	<i>m</i>	
16†	31	29,13	—	0	14,19	1,285	59,11	—	—	4,03	Be 4
17	33	28,89	6,53	15,24	11,05	1,331	56,01	0,53	0,75	4,49	Be 4
18	36	28,53	13,66	27,57	8,56	1,372	56,01	1,37	1,91	4,35	Be 4
19	43	28,42	18,00	33,50	7,31	1,398	55,77	2,01	2,79	4,29	Be 4
20	37	28,31	20,98	37,08	6,57	—	53,79	3,73	5,23	4,36	Be 4
21	119	28,35	23,38	39,60	5,99	1,436	41,95	26,65	33,57	2,90	Be 4 u. 1:1:2
22	41	28,51	23,32	39,42	5,97	1,440	37,57	31,06	39,68	2,94	Be 4 u. 1:1:2
23	120	26,91	24,68	42,17	6,07	1,425	32,85	36,86	47,15	2,84	1:1:2
24	42	25,54	26,21	44,93	6,06	1,420	33,21	39,51	48,62	2,46	1:1:2
25†	49	24,95	26,60	45,88	6,13	1,418	37,41	47,02	49,99	1,21	1:1:2
26	117	23,63	28,18	48,67	6,10	1,420	33,02	40,73	49,52	2,34	1:1:2
27†	38	22,82	29,76	50,91	5,95	—	37,28	47,39	50,28	1,19	1:1:2
28	67	22,61	30,12	51,44	5,92	1,425	34,74	43,98	50,18	1,78	1:1:2
29	42	22,31	31,20	52,66	5,75	1,426	34,45	44,20	50,51	1,79	1:1:2
30	37	22,21	31,83	53,28	5,64	1,432	23,57	55,29	65,10	1,83	1:1:2 u. NH ₄
31	68	22,32	32,02	53,28	5,57	1,428	16,05	67,59	77,00	1,37	1:1:2 u. NH ₄
32	69	18,74	33,51	58,70	6,14	1,394	5,45	81,39	92,26	1,09	NH ₄
33	40	15,03	35,19	65,07	6,75	1,364	4,16	81,02	93,96	1,26	NH ₄
34	38	11,52	36,77	71,74	7,40	1,329	1,40	91,68	98,13	0,54	NH ₄
35	41	5,92	39,64	84,20	8,48	1,288	0,94	90,02	98,72	0,73	NH ₄
36	26	—	43,42	100	9,55	1,242	—	—	—	—	NH ₄

bringt die 0° -Isotherme des Systems und zeigt, daß bei dieser Temperatur nur Be 4 und NH_4 als BK. auftreten. Das in VS.8 den beiden in fester Form vorliegenden einfachen Sulfaten bei-

gemischte DS. blieb nach weiteren 30 Tagen Rühren erhalten, ohne daß eine Ab- oder Zunahme seiner Menge zu beobachten war. Der Zweisalzpunkt Be 4 , NH_4 bei 0° fällt also praktisch mit dem Dreisalzpunkt Be 4 , DS., NH_4 zusammen.

Dem gefundenen Kurvenbild entsprechend läßt sich bei dieser Temperatur reines Be 4 durch isothermisches Eindampfen nur so lange gewinnen, wie das Salzmischungsverhältnis in der Lösung

$x = 47,7$ (bei Sättigung den Gehalt von 26,9 % NH_4) nicht übersteigt. Geht man z. B. von einer Lösung aus, welche die Salze in der gleichen Mischung enthält wie VS.4 ($x = 26,25$), so wird beim Einengen zunächst Wasser abgegeben werden, bis die Sättigung an Be 4 erreicht ist ($x = 26,25$, $m = 10,75$). Jeder weitere Wasserentzug

führt zur Abscheidung von festem Be 4 , das abgetrennt werden kann. Hierbei verarmt die Lösung mehr und mehr an Be , und

zwar ändert sich ihre Zusammensetzung, graphisch dargestellt, der Be 4 -Kurve folgend bis zum Zweisalzpunkte Be 4 , NH_4 (23,5 % Be , 26,9 % NH_4), in dem Konzentration und Dichte ihren Höchstwert erreichen. Nunmehr scheiden sich Be 4 und NH_4 gleichzeitig im eutektischen Mischungsverhältnis ($x = 47,7$) ab, während die Lösung der Zusammensetzung nach unverändert bleibt, jedoch an Menge immer mehr abnimmt. Die Zusammensetzung des gesamten Phasengemisches ändert sich also in der xm -Darstellung der Restlinie folgend, welche vom Zweisalzpunkte aus senkrecht auf die x -Abszisse zuläuft und schließlich die Verbindungslinie Be 4 – NH_4 trifft, die als untere Grenze den durch Schraffierung hervorgehobenen Bereich

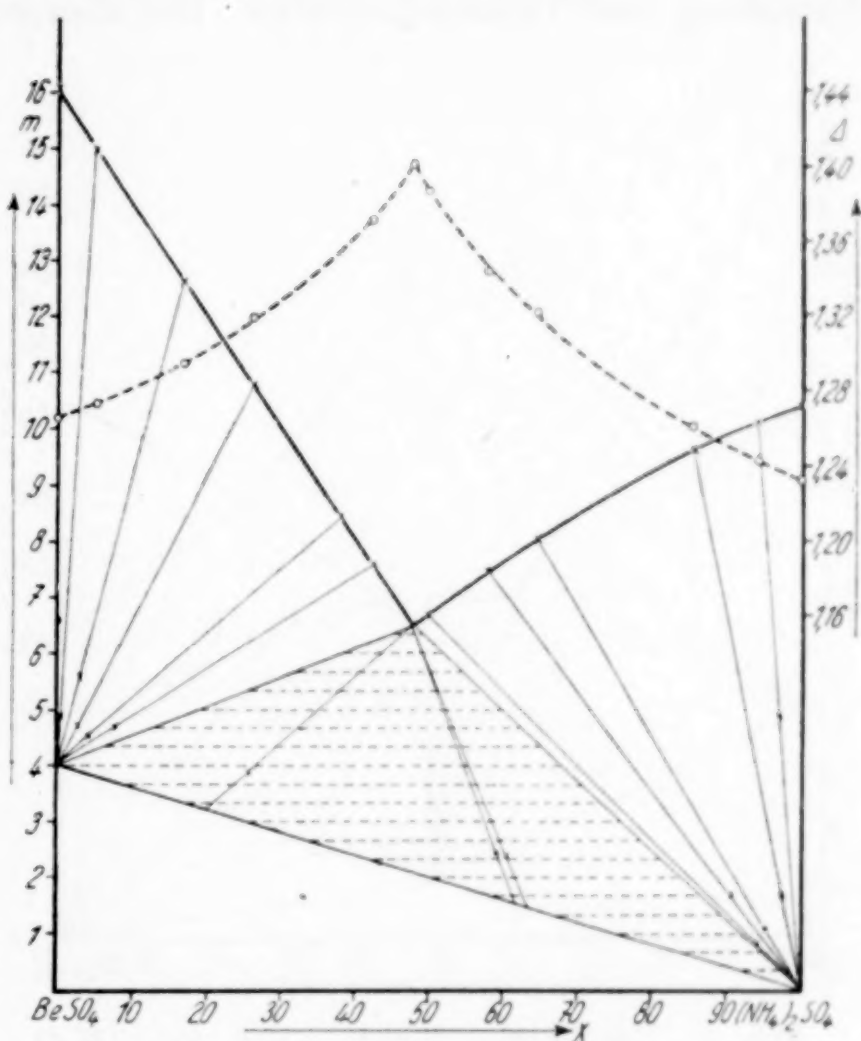


Abb. 1. Das System BeSO_4 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O bei 0°

der Systeme mit einer flüssigen und zwei festen Phasen abgrenzt. Auf dieser Grenzlinie ist der letzte Rest der Lösung verschwunden, es liegen nur noch die beiden Salze in fester Form vor. Bei noch weiterem Wasserentzug würde man, der Senkrechten abwärts folgend, das Be 4 in dem festen Salzgemisch zum Abbauen bringen und endlich in $x = 47,7$, $m = 0$ die wasserfreien Salze erhalten.

Die von uns bei 25° erhaltenen Gleichgewichtsbefunde geben Abbildung und Tabelle 2 wieder. Bei dieser Temperatur erscheint in

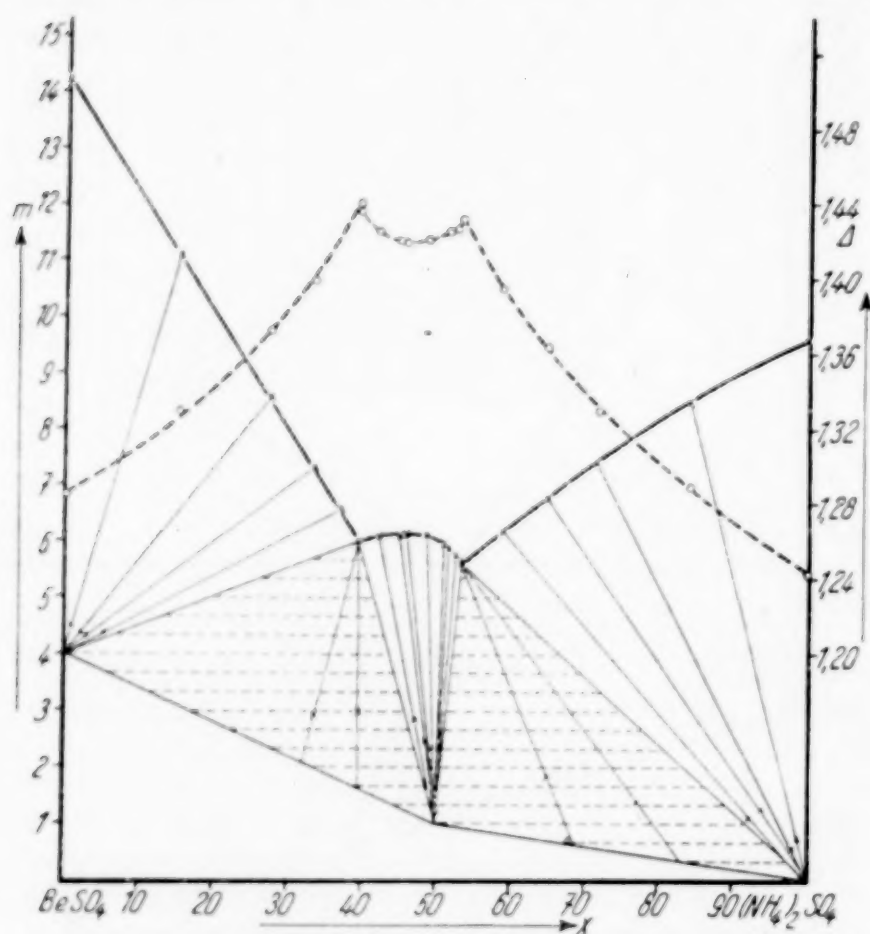


Abb. 2. Das System $\text{BeSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ bei 25°

dem Salzmischungsgebiet zwischen $x = 39,5$ und $53,3$ ein neues Salz. Wie aus dem Schnittpunkt der Restlinien eindeutig hervorgeht, handelt es sich weder um Schönit noch Leonit, sondern um den schon von ATTERBERG²⁴⁾ und BRITTON²⁵⁾ beschriebenen NH_4 -Löweit. Das schon bei dieser Temperatur kongruent lösliche DS. bildete sich in allen VS.en von selbst. Allerdings wurden gerade diese mit möglichst kleinen BK.-

Mengen mindestens 6 Wochen lang im Thermostaten geschüttelt.

Würde man bei dieser Temperatur die bei 0° als Beispiel genommene Lösung isotherm eindampfen, so würden sich zunächst grundsätzlich die gleichen Vorgänge abspielen, nur schließlich, vorausgesetzt, daß die zu befürchtenden Überschreitungen ausbleiben, im Zweisalzpunkt nicht die beiden einfachen Sulfate, sondern Be 4 und DS. zur Abscheidung kommen. Reines DS. läßt sich hier bis zum Verschwinden der flüssigen Phase nur dann gewinnen, wenn man als Salzmischungsverhältnis in der Lösung von vornherein $x = 50$ wählt. Geht man dagegen z. B. von einer Lösung mit der Salzmischung $x = 52$ aus, so wird bei Wasserentzug zwar anfänglich auch reines DS. auskristallisieren, die zurückbleibende Lösung sich

jedoch hierbei an NH_4 anreichern, ihre Zusammensetzung dem Kurvenast des DS.es folgend bis zu der des Zweisalzpunktes DS., NH_4 ändern, also schließlich DS. und NH_4 gleichzeitig absetzen.

Um die von BRITTON²⁵⁾ bei 25° erhaltenen Untersuchungsergebnisse mit den unseren kritisch vergleichen zu können, haben wir sie für die xm -Darstellung umgerechnet und in Abb. 3 die aus ihnen zu konstruierende Isotherme ausgezogen, die von uns festgelegte gestrichelt eingezeichnet. Ähnlich wie in dem K-haltigen System²⁾, wenn auch

nicht so stark, weichen auch hier Br.'s Befunde von unseren wesentlich ab. Vor allem liegt der DS.-Ast zu tief und zur NH_4 -Seite hin verschoben. Das eigentümlich starke Umbiegen des NH_4 -Astes kurz vor dem Zweisalzpunkte, die zu hohe Konzentration in den Zweisalzpunkten wie auch das Fehlen einer Wölbung in der DS.-Kurve weisen schon darauf hin, daß Br. auch hier z. T. mit nicht ein-

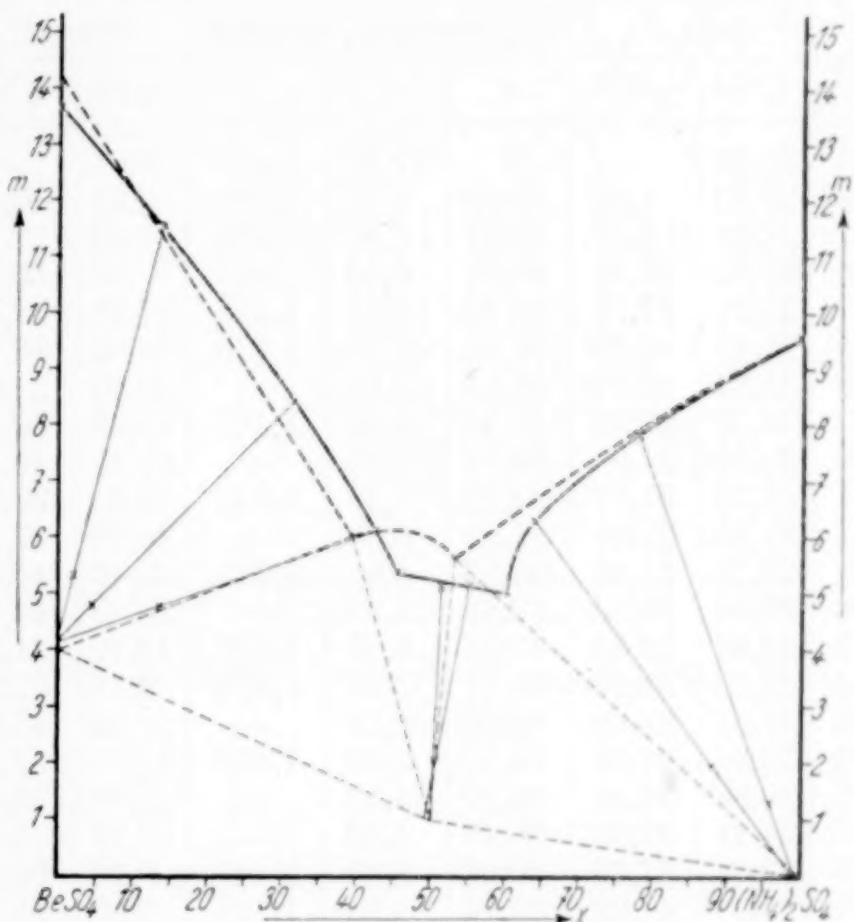


Abb. 3. Die Ergebnisse BRITTON's bei 25°

gestellten Systemen gearbeitet hat. Nach seiner Angabe ist er experimentell wie bei der Untersuchung des K-haltigen Systems vorgegangen, so daß zu befürchten ist, daß er auch hier die Salze bei höheren Temperaturen aufgelöst und so künstlich Übersättigungen geschaffen hat, auf deren große Beständigkeit wir bereits in unserer letzten Abhandlung hingewiesen haben. Daß die Abweichungen hier nicht das bei der K-Isotherme festgestellte Ausmaß erreichen, erklärt eine zusätzliche Bemerkung Br.'s, nach der er in den eutektischen Punkten die zugehörigen festen Phasen dem dem Phasendiagramm nach zu erwartenden, vorher hergestellten Lösungsgemisch der Sulfate zugefügt und „bis zur Gleichgewichtseinstellung“ gerührt hat. Warum selbst in diesen somit einwandfrei angesetzten VS.en die wahre End-einstellung nicht erreicht worden ist, läßt sich schwer beurteilen, da

nähere Angaben über Rührdauer und Salzmengen fehlen. Der Schnittpunkt der Restlinien seiner beiden DS.-Punkte, der bei $x =$ etwa 50 und $m = 2$ liegt, also einen Leonit anzeigt, soll merkwürdigerweise Br.'s Angabe nach die Zusammensetzung des DS.es als 1:1:2 sicherstellen.

Tabelle 3
Das System $\text{BeSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ bei 50°

Nr.	Rd. Tg.	Lösung				Dichte	Rückstand				Feste Phase
		Gew.-%		xm -Berechn.			Gew.-%		xm -Berechn.		
		% Be	% NH ₄	x	m		% Be	% NH ₄	x	m	
37†	43	33,22	—	0	11,72	1,326	59,01	—	0	4,05	Be 4
38	48	33,93	5,05	10,59	9,38	1,369	56,90	0,48	0,67	4,34	Be 4
39	27	34,51	12,72	22,67	6,90	1,423	56,58	1,46	2,01	4,24	Be 4
40	56	34,69	15,76	26,55	6,12	1,443	57,89	0,98	1,33	4,09	Be 4
41	37	35,01	17,74	28,72	5,61	1,455	57,66	1,16	1,57	4,10	Be 4
42	59	35,42	19,68	30,66	5,13	1,470	48,60	16,42	22,17	3,31	Be 4 u. 1:1:2
43	58	35,34	19,98	31,01	5,09	—	40,63	31,38	38,05	2,49	Be 4 u. 1:1:2
44*	27	36,06	19,96	30,56	4,94	1,481	40,28	30,09	37,27	2,69	(Be 4 u. 1:1:2
45†	39	32,95	21,09	33,72	5,39	—	39,45	45,44	47,82	1,17	1:1:2
46	37	32,27	21,17	34,80	5,49	1,448	36,53	39,74	46,37	2,03	1:1:2
47	41	31,00	22,01	36,09	5,65	—	36,92	42,79	47,96	1,67	1:1:2
48†	38	28,79	23,48	39,33	5,86	1,429	37,43	45,85	49,35	1,32	1:1:2
49	36	26,63	25,59	43,32	5,93	—	35,10	41,44	48,43	2,01	1:1:2
50	73	24,61	28,20	47,67	5,85	1,422	33,77	41,25	49,27	2,19	1:1:2
51	34	23,03	31,10	51,77	5,60	1,433	33,11	42,01	50,21	2,19	1:1:2
52	55	21,61	34,68	56,07	5,18	—	31,12	42,29	51,93	2,40	1:1:2
53	72	20,94	37,05	58,46	4,86	1,452	24,11	52,57	63,42	2,06	1:1:2 u. NH ₄
54	75	20,88	36,82	58,37	4,92	—	22,00	53,56	65,94	2,21	1:1:2 u. NH ₄
55*	18	21,31	37,68	58,43	4,66	—	12,75	66,23	80,52	1,87	(1:1:2 u. NH ₄
56†	39	19,71	37,20	60,02	5,10	1,441	0,76	98,95	99,04	0,02	NH ₄
57	77	13,77	40,03	69,79	5,91	1,378	0,90	95,72	98,86	0,26	NH ₄
58	34	10,32	41,45	76,17	6,50	1,342	1,93	88,63	97,34	0,76	NH ₄
59	31	5,48	43,33	86,30	7,48	1,296	1,76	80,61	97,31	1,56	NH ₄
60	57	—	45,72	100	8,71	1,249	—	—	—	—	NH ₄

Die Untersuchung der isothermischen Verhältnisse bei 50° , 75° und $99,5^\circ$ ergab zunächst, wie die in den Tabellen 3, 4 und 5 zusammengefaßten und von den Abb. 4 und 5 graphisch dargestellten Ergebnisse lehren, daß als BK. bei allen Temperaturen die gleichen Salze auftreten wie bei 25° und nur ihre Existenzbedingungen sich in folgendem Sinne verschieben: Da die kongruente Löslichkeit des DS.es mit steigender Temperatur auffallenderweise nur sehr schwach anwächst (die Verdünnung fällt von $m = 6$ bei 25° nur auf $m = 5,6$ bei 75°), die des Be 4s und besonders des NH_4 s dagegen stark, gewinnt das DS. so sehr an Raum, daß sein Existenzfeld bei $99,5^\circ$ bereits einen x -Bereich von 14—68,6 x erfaßt. Reines Be 4 läßt sich somit aus einem Lösungsgemisch durch isothermes Eindampfen

auf dem Wasserbade nur so lange gewinnen, wie der NH_4 -Gehalt der gesättigten Lösung nicht über 9,7% NH_4 steigt. Um sicher zu gehen, daß das bei 75° auftretende DS. auch im Wassergehalt dem bei 25° gefundenen identisch ist, haben wir es in den VS.en 72 und 75 direkt analysiert. Die in Tabelle 4 angeführten Analysenergebnisse wie auch die sich allgemein sehr genau bei $x = 50$ und $m = 1$ schneidenden DS.-Restlinien beweisen, daß überall NH_4 -Löweil als DS. vorlag. Eine weitere Suche nach wasserfreien DS.en schien wie in dem K-haltigen System aussichtslos zu sein. Wir haben uns deshalb bei $99,5^\circ$ zunächst unvorsichtigerweise mit der Festlegung der ausgezeichneten Punkte bei rund einwöchiger Schüttelzeit begnügt. Die in Tabelle 5 enthaltenen Werte sind in Abb. 5 mit eingezeichnet.

Die Löslichkeit des NH_4 s wird bei allen Temperaturen, am stärksten bei 0° , von dem gelöst hinzutretenden Be stetig verringert. Auf den Be 4-Ästen zeigt sich folgender seltsamer Wechsel der gegen-

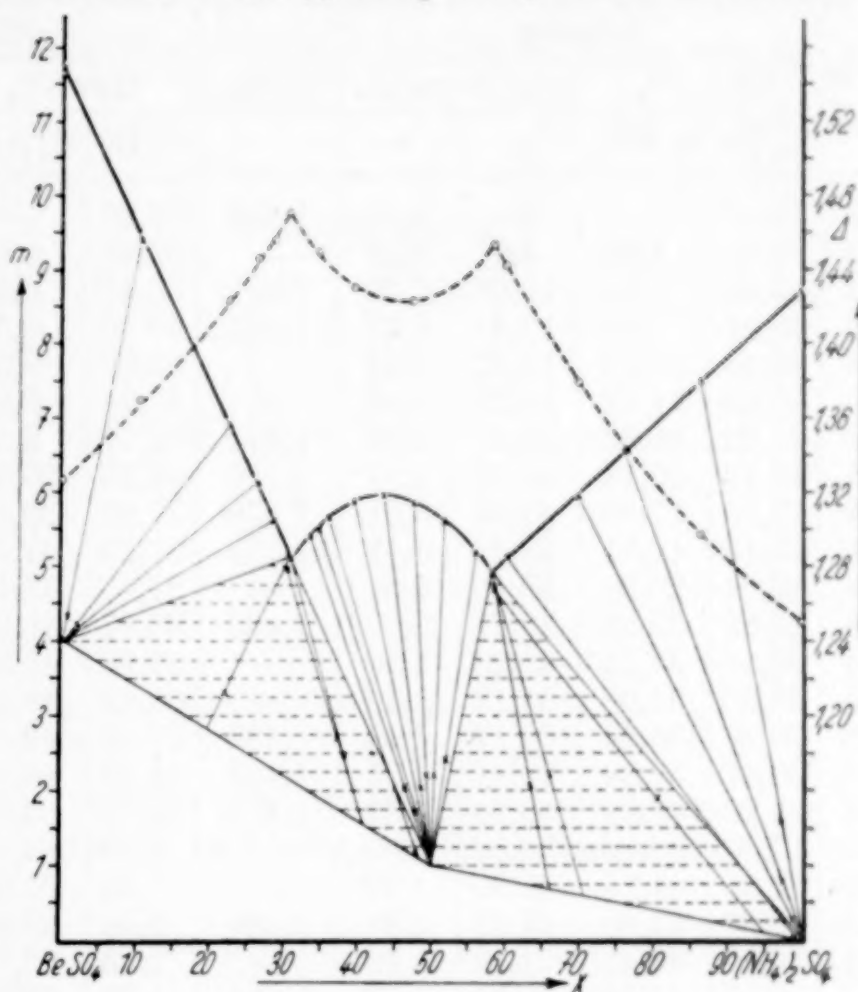


Abb. 4. Das System $\text{BeSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ bei 50°

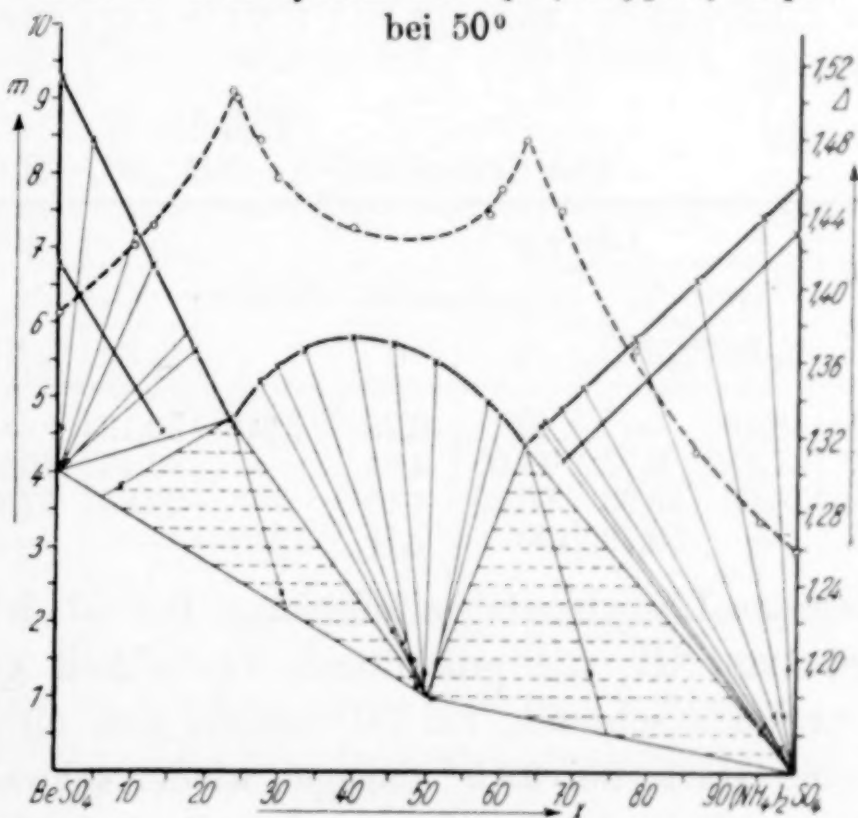


Abb. 5. Das System $\text{BeSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ bei 75° und $99,5^\circ$

Tabelle 4
Das System $\text{BeSO}_4\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ bei 75°

Nr.	Rd. Tg.	Lösung				Dichte	Rückstand				Feste Phase
		Gew.-%		xm -Berechn.			Gew.-%		xm -Berechn.		
		% Be	% NH ₄	x	m		% Be	% NH ₄	x	m	
61†	31	38,62	—	0	9,27	1,384	59,23	—	0	4,01	Be 4
62	22	39,04	2,05	4,01	8,45	—	55,87	0,23	0,33	4,57	Be 4
63†	23	39,78	5,61	10,08	7,20	1,421	58,45	0,31	0,42	4,10	Be 4
64†	32	40,01	7,13	12,41	6,75	1,432	58,30	0,64	0,87	4,07	Be 4
65	34	40,45	10,58	17,22	5,84	—	57,66	0,99	1,35	4,13	Be 4
66	69	40,64	11,42	18,27	5,62	—	57,74	0,89	1,21	4,13	Be 4
67	20	41,22	15,62	23,16	4,69	1,494	54,77	6,38	8,48	3,78	Be 4 u. 1:1:2
68	31	41,22	16,11	23,71	4,61	1,490	46,78	25,64	30,36	2,39	Be 4 u. 1:1:2
69	17	37,18	17,33	27,05	5,21	1,478	37,92	39,74	45,46	1,87	1:1:2
70	21	35,19	18,51	29,49	5,41	1,458	37,63	41,73	46,86	1,70	1:1:2
71	24	32,61	20,28	33,10	5,64	—	37,41	44,15	48,42	1,48	1:1:2
72†	35	28,68	23,82	39,77	5,80	1,430	38,97	46,65	48,77	1,10	1:1:2
73	14	26,15	27,15	45,23	5,70	—	37,66	45,98	49,27	1,28	1:1:2
74	15	23,56	31,00	51,12	5,49	—	36,88	46,26	49,94	1,33	1:1:2
75†	16	20,97	36,64	58,17	4,93	1,438	37,95	49,57	50,94	0,94	1:1:2
76	15	20,41	38,20	59,81	4,75	1,452	35,23	46,90	51,42	1,44	1:1:2
77	17	19,20	41,59	63,25	4,37	1,478	19,54	64,66	72,44	1,30	1:1:2 u. NH ₄
78	19	17,82	41,86	65,16	4,60	—	3,29	84,22	95,30	1,03	NH ₄
79	20	17,35	41,95	65,80	4,68	—	1,56	95,21	98,00	0,24	NH ₄
80	59	15,97	42,60	67,95	4,85	1,440	2,88	83,85	95,85	1,11	NH ₄
81	32	13,97	43,41	71,19	5,12	—	1,43	95,53	98,13	0,23	NH ₄
82	15	9,96	44,78	78,14	5,79	1,366	1,99	88,63	97,25	0,75	NH ₄
83	29	5,80	46,07	86,34	6,61	1,310	1,10	89,59	98,47	0,75	NH ₄
84	38	1,91	47,53	95,21	7,43	1,274	0,61	83,50	99,10	1,38	NH ₄
85	39	—	48,30	100	7,85	1,258	—	—	—	—	NH ₄

Tabelle 5
Das System $\text{BeSO}_4\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ bei $99,5^\circ$

Nr.	Rd. Tg.	Lösung				Dichte	Rückstand				Feste Phase
		Gew.-%		xm -Berechn.			Gew.-%		xm -Berechn.		
		% Be	% NH ₄	x	m		% Be	% NH ₄	x	m	
86*	5	46,19	—	0	6,79	1,448	59,19	—	0	4,02	Be 4
87*	7	47,35	9,73	14,05	4,54	—	53,43	10,86	13,92	3,36	Be 4 u. 1:1:2
88	10	16,63	45,66	68,60	4,15	—	27,85	57,40	62,10	1,17	1:1:2 u. NH ₄
89	22	—	50,79	100	7,11	1,267	—	—	—	—	NH ₄

seitigen Löslichkeitsbeeinflussung: Bei 0° drückt das der Lösung zugesetzte NH_4 die prozentuale Löslichkeit des Be 4s herab, bei 25° nur noch schwach, bei 50° erhöht sich die Be-Löslichkeit, bei 75° sogar stark, bei $99,5^\circ$ dagegen wieder schwächer. Der erste Wechsel läßt sich ja damit erklären, daß die bei 0° vorherrschende Löslichkeitsbeeinflussung durch das gleichionige Salz mit steigender Temperatur von der des in Lösung auftretenden DS.es überlagert wird. Welche Gründe den zweiten Wechsel verursachen, bleibt zunächst fraglich.

Auf Grund dieser Ergebnisse schienen die polythermen Verhältnisse in dem ternären System, die von Abb. 6 in der xt - und von Abb. 7 in der mt - und Δt -Darstellung veranschaulicht werden,

klarzuliegen. Die Zweisalzpunkte ordnen sich in ihrer xt -Lage geraden Linien ein, die sich zufälligerweise genau bei 0° in dem Dreisalzpunkte Be 4, DS., NH_4 schneiden. Die Verdünnung ändert sich auf den Ein- und Zweisalzlinien umgekehrt wie die Dichte. Die Spiegelbildlichkeit ist jedoch nicht vollkommen; denn die Feldgrenzen des DS.es liegen sowohl in der Dichte- wie auch der Verdünnungspolytherme in der gleichen Reihenfolge untereinander. Während also die Verdünnung an der Grenze der Felder des NH_4 s und DS.es am kleinsten ist, erreicht die Dichte in der Zweisalzlinie Be 4, DS. ihren Höchstwert.

Das Beryllium würde nach diesen Befunden mit dem NH_4 wie mit dem K in dem Temperaturbereich $0-100^\circ$ als einziges DS. den für die Vb. wenig charakteristischen Löweit bilden. Das Ausbleiben eines Schönlits und Leonits war ja zu erwarten, weniger das des Langbeinit, der jedoch vielleicht erst oberhalb von 100° stabil werden kann. Zur Vervollständigung der Gesamtpolytherme war wohl das

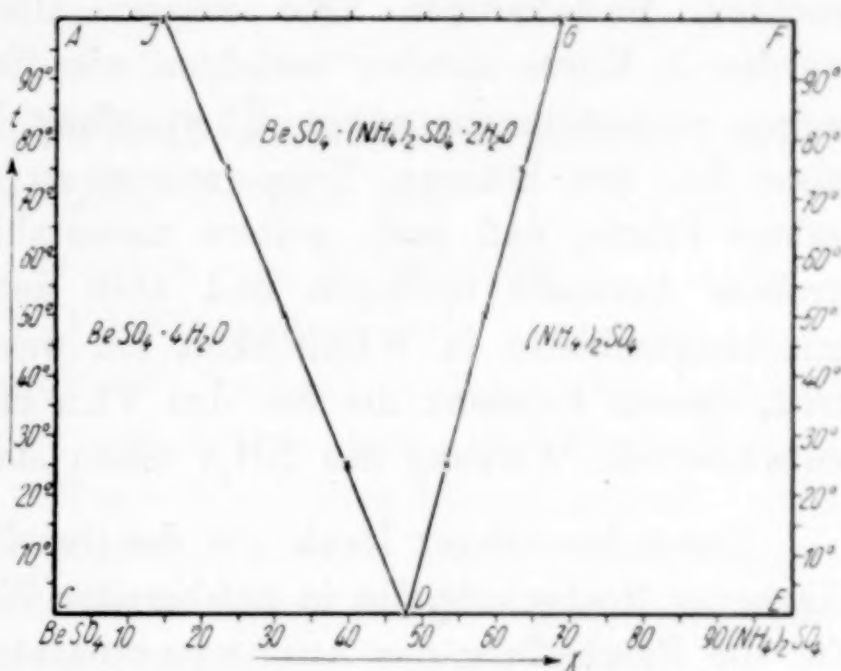


Abb. 6. Die Polytherme des Systems $\text{BeSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ (xt -Darstellung)

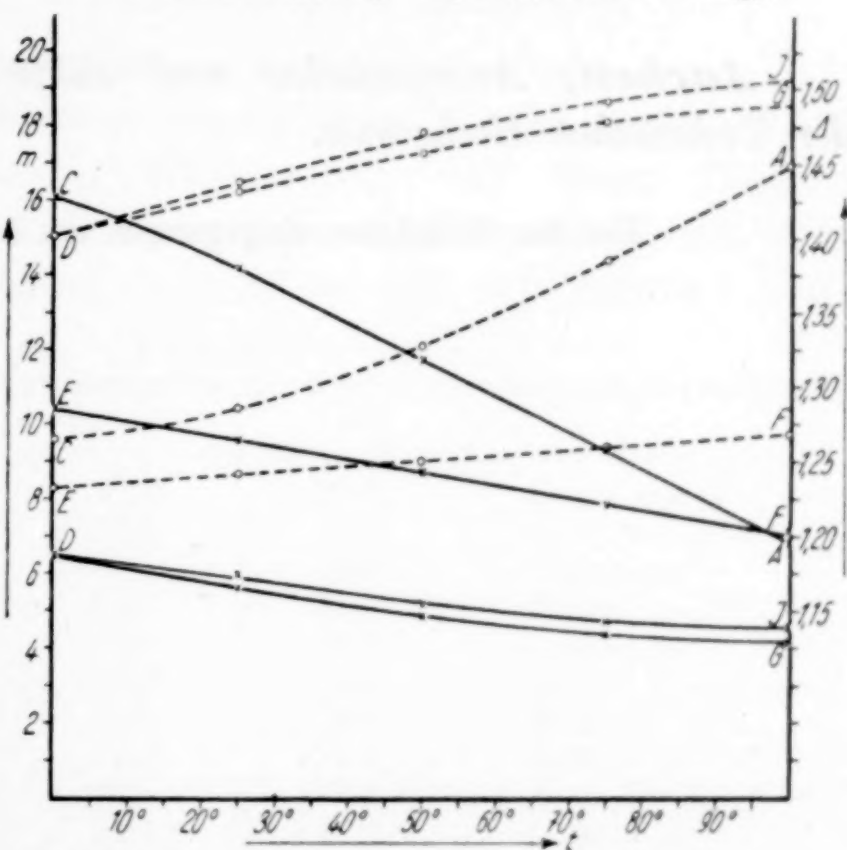


Abb. 7. Die Ein- u. Zweisalzlinien des Systems $\text{BeSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ (mt - u. Δt -Darstellung)

fehlende Be 2-Feld noch zu umgrenzen, denn nach eigenen früheren Untersuchungen²⁹⁾ wird dieses Hydrat schon in wäßriger reiner Lösung von 90° ab als BK. stabil; die hier bei 99,5° untersuchten, Be 4-haltigen VS.e müssen also metastabil sein. Wir werden in Kürze darüber berichten, wie die zunächst nur des Be 2s wegen vorgenommene nähere Überprüfung der Gleichgewichtsverhältnisse bei den höheren Temperaturen zu dem überraschenden Ergebnis führte, daß noch weitere metastabile Überschreitungen von großem Ausmaße vorliegen und über den größten Teil des Salzmischungsgebietes in Wirklichkeit ein wasserfreies DS. stabil auftritt, dessen Existenz die bei den Vb.n nicht zu erkennende stark entwässernde Wirkung des NH_4s schön zum Ausdruck bringt.

Unser besonderer Dank gilt der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule, die in hilfsbereiter Weise wiederum die Kosten für die Beschaffung der Ausgangspräparate übernommen hat.

²⁹⁾ W. SCHRÖDER, Z. anorg. allg. Chem. 228 (1936), 141.

Aachen, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Oktober 1938.

Das System Kobaltbromid-Ammoniumbromid-Wasser zwischen 0° und 100°

Von A. BENRATH und B. SCHIFFERS

Mit 11 Abbildungen im Text

Nachdem wir nachgewiesen hatten¹⁾, daß bei dem isothermen Abbau des Kobaltbromids das Sechs-, Vier- und Zweihydrat auftreten, wurde in der vorliegenden Untersuchung geprüft, ob das Vierhydrat sich auch in wäßriger Lösung bildet, ob sich also das Kobaltbromid dem Kobaltchlorid analog verhält²⁾ und demnach auch mit dem Ammoniumbromid Doppelsalze bildet.

Es war also zuerst nötig, die Löslichkeitspolythermen des Ammoniumbromids und des Kobaltbromids festzulegen.

Die Löslichkeitspolytherme des Ammoniumbromids

Zu den in der Literatur angegebenen Werten der Löslichkeit des Ammoniumbromids in Wasser, die von EDER, GERLACH, GUTHRIE³⁾ und SCOTT u. DURHAM⁴⁾ bestimmt worden sind, haben wir noch einige hinzugefügt (B. u. S.), so daß sich Tabelle 1 ergibt.

Tabelle 1

t°	% NH_4Br	g/100	m	
-17	32,1	47,3	23,0	GUTHRIE
0	37,3	59,5	18,3	B. u. S.
10	39,8	66,1	16,5	GERLACH
15	41,1	69,9	15,6	EDER
16	41,9	72,1	15,1	GERLACH
25	43,9	78,2	13,9	SCOTT u. DURHAM
25	43,9	78,2	13,9	B. u. S.
30	44,8	81,2	13,4	GERLACH
40	47,3	89,7	12,1	B. u. S.
50	48,5	94,1	11,6	GERLACH
55	50,4	101,7	10,6	B. u. S.
75	53,6	115,7	9,3	B. u. S.
100	57,4	134,6	8,1	B. u. S.
100	56,1	142,9	7,1	GERLACH

¹⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **235** (1937), 45.

²⁾ H. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 142.

³⁾ J. M. EDER, G. TH. GERLACH u. F. GUTHRIE, Landolt-Börnstein-Tabellen, 5. Auflage, I, 668.

⁴⁾ A. F. SCOTT u. E. J. DURHAM, Landolt-Börnstein-Tabellen, 3. Ergänzungsband, I, 509.

t° bedeutet die Temperatur, $\%$ NH_4Br die Anzahl von Gramm Ammoniumbromid in 100 g Lösung, $\text{g}/100$ die Anzahl von Gramm Ammoniumbromid in 100 g Wasser, m die Anzahl von Molen Wasser, in der ein Doppelmol Ammoniumbromid aufgelöst ist.

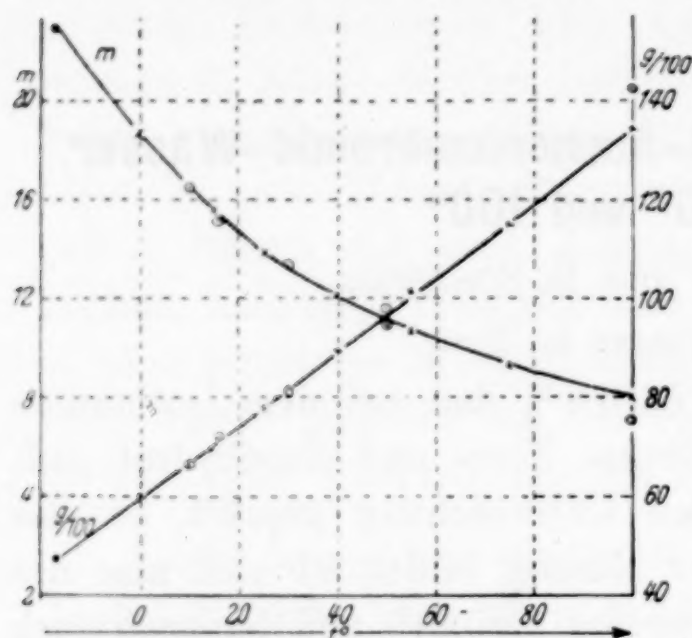


Abb. 1. Löslichkeitspolytherme des Ammoniumbromids

Das Ammoniumbromid wurde gewichtsanalytisch als Silberbromid bestimmt.

In Abb. 1 sind die Werte $\text{g}/100$ und m in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Die Werte von $\text{g}/100$ ändern sich linear mit der Temperatur im Sinne der Gleichung

$$\text{g}/100 = 59,5 + t \cdot 0,732.$$

Nur GERLACH's Wert bei 100° fällt beträchtlich aus der Reihe heraus.

Die Löslichkeitspolytherme des Kobaltbromids

Der Gehalt der Lösungen an Kobaltbromid wurde elektroanalytisch bestimmt, indem das Kobalt aus ammoniakalischer Lösung abgeschieden wurde. Tabelle 2 enthält die von uns gefundenen Werte. t° bedeutet die Temperatur, $\%$ CoBr_2 die Anzahl von Gramm Kobaltbromid in 100 g Lösung, $\text{g}/100$ die Anzahl von Gramm Kobaltbromid in 100 g Wasser, m die Anzahl von Molen Wasser, in der ein Mol Kobaltbromid aufgelöst ist.

Tabelle 2

t°	$\%$ CoBr_2	$\text{g}/100$	m	
0	47,9	91,9	13,26	$\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
25	54,4	119,1	10,18	"
38	59,8	148,5	8,12	"
40	60,9	155,6	7,78	"
42	64,2	179,0	6,76	"
43	65,2	187,5	6,45	$\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CoBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
44	65,5	189,5	6,40	$\text{CoBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
47	66,4	197,5	6,08	"
50	66,8	201,2	6,03	"
55	68,3	215,4	5,56	"
60	69,4	226,3	5,37	$\text{CoBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{CoBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
61	69,6	228,2	5,30	$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
63	69,8	231	5,25	"
75	70,3	237,0	5,13	"
100	72,0	257,0	4,70	"

Beständig in Gegenwart von Wasser sind also das Sechshydrat bis 43° , das Vierhydrat zwischen 43° und 60° und das Zweihydrat oberhalb von 60° . Man erhält also aus der Lösung als stabile Salze dieselben Hydrate, die beim isothermen Abbau auftreten¹⁾. Diese drei Hydrate hat auch GUARESCHI beim Abbau gefunden²⁾. Er gibt aber außerdem ein Fünf- und ein Fünfeinhalbhydrat an, die sich jedenfalls aus der wäßrigen Lösung nicht stabil abscheiden.

Die von ÉTARD³⁾ für die Löslichkeit des Kobaltbromids angegebenen Werte liegen wesentlich tiefer als die von uns gefundenen. Die Ursache für diese Abweichung läßt sich nicht mehr ermitteln. Man wird sie aber wahrscheinlich in der Verschiedenheit des Ausgangsmaterials suchen müssen.

Das Kobaltbromid, das wir benutzten, wurde folgendermaßen hergestellt. Nach der Vorschrift von CLARK und BUCKNER⁴⁾ wurde von E. MERCK bezogenes Kobaltkarbonat in Bromwasserstoffsäure eingetragen und die noch etwas saure Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, bis sie blau gefärbt war. Dann wurde sie abgekühlt und das aus der erkalteten Lösung abgeschiedene Hexahydrat über festem Natriumhydroxyd so weit entwässert, daß die Kristalle verwitterten und zerfielen. Dann wurde das Salz aus Wasser umkristallisiert, und es enthielt dann Kobalt und Brom im theoretischen Verhältnis.

Abb. 2 gibt die Werte von $g/100$ und von m in Abhängigkeit von der Temperatur.

Das System $\text{CoBr}_2-(\text{NH}_4\text{Br})_2-\text{H}_2\text{O}$

Um die Isothermen des Systems aufzustellen, ließen wir wechselnde Mengen der Salze mit Wasser bei konstanter Temperatur rühren, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hatte. Da dies erfahrungsgemäß bei hoher Temperatur rascher erfolgt als bei tiefer, so wurden die Salze bei 0° etwa vier Wochen, bei 100° höchstens

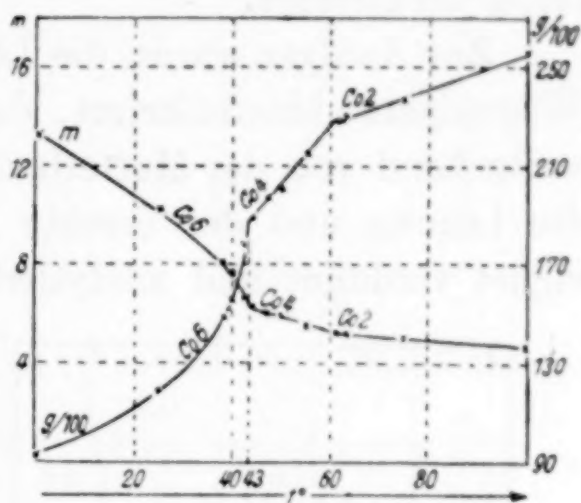


Abb. 2. Löslichkeitspolytherme des Kobaltbromids

¹⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. 235 (1937), 45.

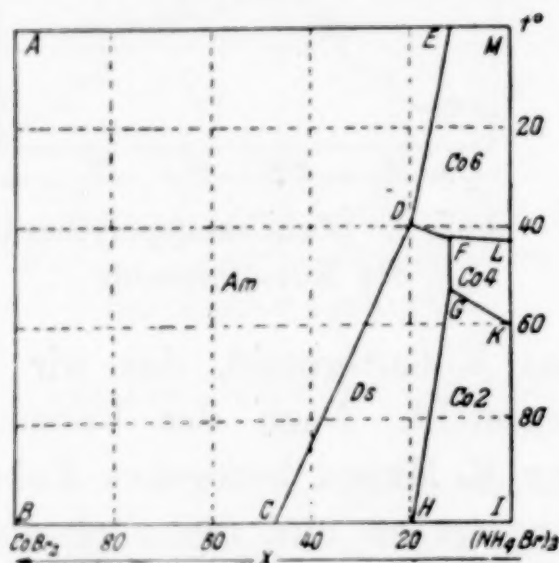
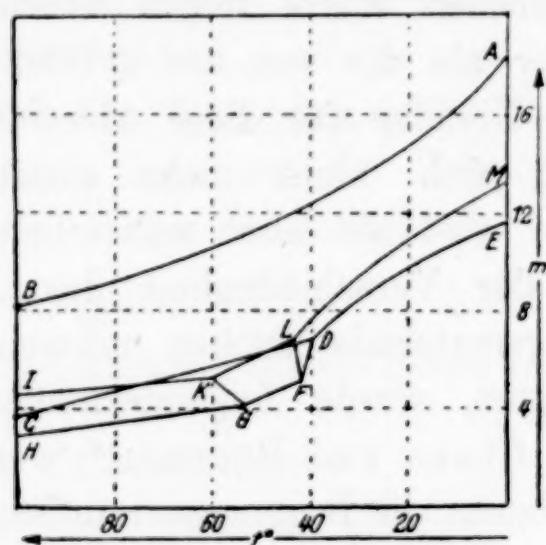
²⁾ I. GUARESCHI, Atti R. Accad. Sci. Torino [Classe Sci. fisich. mat. nat.] 48 (1912/1913), 938.

³⁾ A. ÉTARD, Ann. chim. phys. [7] 2 (1894), 542.

⁴⁾ G. L. CLARK u. H. L. BUCKNER, J. Amer. chem. Soc. 44 (1912), 234.

acht Tage lang mit der Lösung in Berührung gehalten. Da der Hydratgehalt der Salze sich ändern und ein Doppelsalz sich bilden kann, so läuft man Gefahr, daß die neu gebildeten Phasen die eingesetzten Salze überkrusten. Will man daher die Restmethode verwenden, so muß man den Bodenkörper von Zeit zu Zeit sorgfältig zerkleinern.

Zur Analyse wurde die Lösung in der bekannten Weise in eine Wägepipette hineinfiltrierte, dann wurde der Bodenkörper möglichst weitgehend von der Mutterlauge abgetrennt, und schließlich wurden die Lösung und der feuchte Bodenkörper in Wasser gebracht, geeignet verdünnt und analysiert. Das Brom wurde gewichtsanalytisch

Abb. 3. t - x -DarstellungAbb. 4. t - m -Darstellung

als Silberbromid, das Kobalt elektronanalytisch aus ammoniakalischer Lösung als Metall bestimmt.

Tabelle 3 gibt die ermittelten Werte. Es bedeuten t^0 die Temperatur, AmBr und CoBr_2 den Gehalt der Lösungen oder der Bodenkörper an Ammoniumbromid oder Kobaltbromid in Gewichtsprozenten, x das Verhältnis der in dem wasserfrei zu denkenden Salzgemisch vorhandenen Doppelmoleküle Ammoniumbromid zu der Gesamtzahl der Salz-moleküle, wobei Ammoniumbromid immer als Doppelmolekül zu berechnen ist, m die Anzahl von Molen Wasser, die in der Lösung oder dem feuchten Bodenkörper auf ein Mol des Salzgemisches entfällt.

Als feste Phasen bedeuten Co 6, Co 4, Co 2 der Reihe nach das Sechs-, Vier- und Zueihydrat des Kobaltbromids, NH_4Br das Ammoniumbromid, Ds das Doppelsalz $\text{CoBr}_2 \cdot (\text{NH}_4\text{Br})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Die in den Tabellen 1, 2 und 3 angeführten Werte wurden nun nach der Methode von E. JÄNECKE graphisch dargestellt, indem die gegenseitige Abhängigkeit der Werte von t , x und m gegeben wurden. Abb. 3 bringt die t - x -Darstellung, Abb. 4 die t - m -Darstellung,

Tabelle 3

Lösung					Bodenkörper				
t°	CoBr ₂	AmBr	x	m	CoBr ₂	AmBr	x	m	Feste Phase
0	45,0	5,8	12,5	11,6	51,2	22,7	33,1	4,14	Co 6 + NH ₄ Br
	36,0	9,3	22,4	14,3					NH ₄ Br
	28,5	14,1	35,6	15,8					"
25	2,45	41,7	95,0	13,85					"
	6,30	37,9	87,0	13,95					"
	8,66	35,9	82,2	13,85					"
	10,76	33,6	77,6	13,97					"
	15,74	29,2	67,4	13,80					"
	25,0	21,4	48,9	13,10					"
	37,7	13,24	28,3	11,40					"
	44,6	10,05	20,0	9,86					"
	47,5	9,32	18,0	9,00	27,1	53,6	68,6	2,70	Co 6 + NH ₄ Br
	47,5	9,20	17,8	9,10	33,5	43,0	59,0	3,50	"
	48,1	8,83	17,0	9,02	24,3	59,8	73,3	2,13	"
	48,1	8,95	17,2	9,00	28,8	52,4	67,1	2,62	"
	52,6	4,90	9,4	9,40	64,3	1,0	1,7	6,40	Co 6
	53,4	2,63	5,2	9,60	65,9	0,0	0,0	6,00	"
38	50,0	11,4	20,3	7,5					Co 6 + NH ₄ Br
40	2,53	45,0	95,0	12,10					NH ₄ Br
	7,12	40,5	86,3	12,15					"
	15,60	32,4	70,0	12,20					"
	15,74	32,6	69,6	12,20					"
	21,5	27,4	58,6	11,90					"
	31,6	19,49	40,7	11,10					"
	37,9	15,70	31,6	10,20					"
	45,8	12,38	23,2	8,53	10,39	78,2	89,4	1,42	"
	47,4	11,90	21,9	8,16					"
	48,6	11,54	20,9	7,88	7,91	85,4	92,3	0,79	"
	50,1	11,40	20,3	7,44	24,7	59,2	72,8	2,15	Co 6 + NH ₄ Br
	50,1	11,65	20,6	7,37	32,6	47,4	61,9	2,34	"
	50,4	11,54	20,3	7,32	18,80	69,5	80,5	1,47	"
	58,3	2,82	5,1	7,66	66,4	0,0	0,0	6,14	Co 6
42	63,2	3,92	6,5	5,90	73,1	0,1	0,1	4,47	Co 4
	62,7	7,60	12,0	5,06	59,3	19,95	27,4	3,10	Co 6 + Co 4 + Ds
	62,3	6,98	11,2	5,16					"
44	63,4	3,8	6,2	5,88					Co 4
	62,7	5,4	8,8	5,64					"
	63,8	7,85	12,0	4,88	50,0	35,3	44,1	2,0	Co 4 + Ds
	58,2	13,24	20,2	4,77	41,7	48,4	56,1	1,25	Ds + Co 4
	55,6	15,0	22,0	5,00	36,4	53,2	62,0	1,30	"
47	65,4	2,45	4,0	5,70	74,8	0,1	0,1	4,05	Co 4
	63,6	8,20	15,60	4,70	63,7	18,27	24,3	2,63	Co 4 + Ds
	63,0	8,70	13,35	4,74	47,5	43,6	50,3	1,12	Ds
	54,8	12,25	20,0	5,86	30,9	59,8	68,3	1,15	"
50	62,2	9,80	14,98	4,66	45,7	45,0	52,4	1,10	"
55	3,85	46,7	93,1	10,7					NH ₄ Br
	9,01	41,5	83,7	10,8					"
	14,48	36,1	73,6	10,9					"
	18,22	32,8	66,8	10,8					"

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Lösung					Bodenkörper				
<i>t</i> ^o	CoBr ₂	AmBr	<i>x</i>	<i>m</i>	CoBr ₂	AmBr	<i>x</i>	<i>m</i>	Feste Phase
55	27,7	25,1	50,3	10,3					NH ₄ Br
	37,1	19,0	36,4	9,2					"
	50,2	16,0	26,3	6,06					"
	51,4	16,75	26,6	5,52	23,2	70,2	77,1	0,80	NH ₄ Br + Ds
	51,9	16,05	25,7	5,58	38,2	49,9	59,4	1,53	"
	51,9	16,11	25,7	5,57	44,9	46,3	53,6	1,10	"
	64,6	9,40	14,0	4,2	69,0	13,74	18,2	2,50	Ds + Co 2
	65,6	8,95	13,2	4,10	61,6	24,5	30,6	1,19	"
	66,2	6,86	10,4	4,4	74,2	4,16	6,2	3,3	Co 4 + Co 2
	67,1	3,55	5,5	5,2	74,3	0,1	0,1	4,1	Co 4
	67,5	2,60	4,0	5,1	73,7	0,1	0,1	4,2	"
	68,2	1,96	3,1	5,2	74,5	0,1	0,1	4,27	"
75	3,25	51,2	94,6	9,17					NH ₄ Br
	9,55	45,0	84,0	9,24					"
	13,11	41,8	78,0	9,12					"
	19,19	36,9	68,2	8,80					"
	20,4	35,5	66,0	8,90					"
	31,3	27,5	49,6	8,07					"
	50,0	21,0	32,0	4,42	43,7	49,5	55,8	0,84	NH ₄ Br + Ds
	50,6	21,0	31,7	4,68	45,6	44,0	51,9	1,30	"
	62,4	13,25	19,0	3,80	45,3	46,5	53,4	1,03	Ds
	64,8	12,86	18,2	3,44	61,2	26,5	32,5	1,65	Co 2 + Ds
	67,8	6,13	9,2	4,25	77,5	1,96	2,7	3,10	Co 2
	68,9	3,06	4,7	4,70	77,6	0,67	1,0	3,40	"
100	9,88	50,4	85,1	7,3					NH ₄ Br
	23,3	40,9	66,2	6,3					"
	40,1	35,7	49,8	3,68					"
	40,9	34,3	48,4	3,82	24,6	61,4	73,3	1,12	NH ₄ Br + Ds
	41,2	34,7	48,4	3,67	27,6	64,8	72,3	0,92	"
	58,6	19,74	27,3	3,26	48,3	42,1	49,3	1,20	Ds
	61,9	17,40	24,0	3,10	40,7	56,2	61,0	0,37	"
	65,7	14,70	20,0	2,90	54,2	35,5	42,2	1,32	Ds + Co 2
	65,9	14,10	19,4	2,99	71,8	12,50	16,3	2,20	"
	69,8	5,40	7,94	3,97	79,1	2,20	3,0	2,78	Co 2

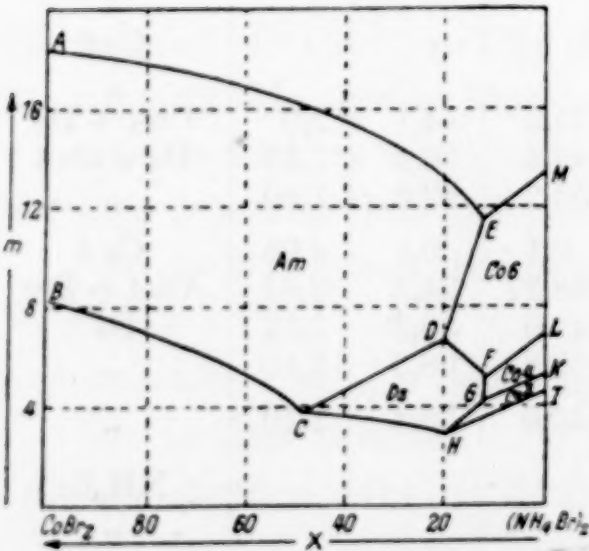


Abb. 5. *x-m*-Darstellung

Abb. 5 die *x-m*-Darstellung und Abb. 6 die *t-x-m*-Darstellung und damit das gesamte Zustandsdiagramm des Systems.

Die ausgezeichneten Punkte des Systems sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Es bedeuten 1-Sp., 2-Sp., 3-Sp. der Reihe nach Einsalzpunkt, Zweisalzpunkt, Dreisalzpunkt. Die als feste Phasen auftretenden Salze sind folgendermaßen bezeichnet:

Tabelle 4

	<i>t</i>	<i>x</i>	<i>m</i>
A, 1-Sp. NH_4Br	0	100	18,3
B, 1-Sp. NH_4Br	100	100	8,1
C, 2-Sp. NH_4Br , Ds	100	48,4	3,82
D, 3-Sp. NH_4Br , Ds, Co 6	40	20,1	6,85
E, 2-Sp. NH_4Br , Co 6	0	12,5	11,6
F, 3-Sp. Ds, Co 6, Co 4	42	12,0	5,06
G, 3-Sp. Ds, Co 4, Co 2	53	12,7	4,2
H, 2-Sp. Ds, Co 2	100	20,0	2,9
J, 1-Sp. Co 2	100	0,0	4,7
K, 2-Sp. Co 2, Co 4	60	0,0	5,37
L, 2-Sp. Co 4, Co 6	43	0,0	6,45
M, 1-Sp. Co 6	0	0,0	13,26

NH_4Br , Ds = CoBr_2
 $\cdot 2 \text{NH}_4\text{Br} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, CoBr_2
 $\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ = Co 6, CoBr_2
 $\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ = Co 4, CoBr_2
 $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ = Co 2.

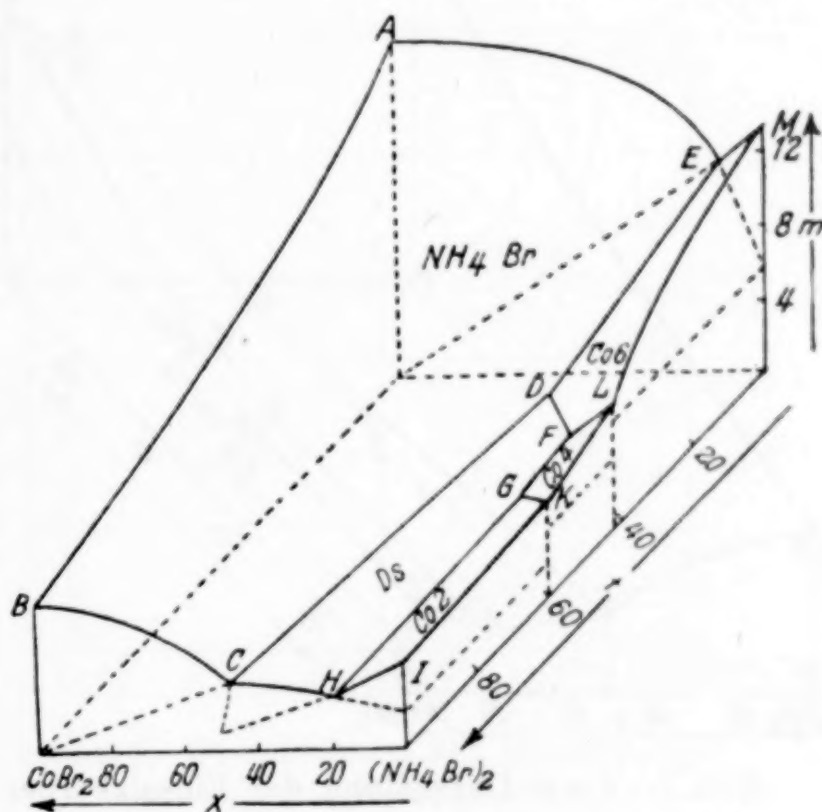
Verbindet man die Zwei- und Dreisalzpunkte miteinander, so erhält man sieben Zweisalzlinien: 1. ED, (NH_4Br , Co 6); 2. DC, (NH_4Br , Ds); 3. DF, (Co 6, Ds); 4. FL, (Co 6, Co 4); 5. FG, (Co 4, Ds); 6. GK, (Co 4, Co 2); 7. GH, (Co 2, Ds).

Die Zweisalzlinien und die Randlinien schließen fünf Einsalzflächen ein: 1. ABCDE, (NH_4Br); 2. EDFLM, (Co 6); 3. CDFGH, (Ds); 4. GFLK, (Co 4); 5. HGKJ, (Co 2).

Aus der Lage des Doppelsalzfeldes ergibt sich, daß das Doppelsalz in seinem ganzen Bereich inkongruent löslich ist. Wenn man die Linie DC geradlinig extrapolieren darf, dann kann man schließen, daß das Doppelsalz sich oberhalb von etwa 105° kongruent löst.

Erscheinungen bei der isothermen Eindampfung

Man kann aus dem *t-x-m*-Diagramm ersehen, bei welchen Werten von *t*, *x* und *m* unter den gesättigten Lösungen die reinen Salze oder, längs der Zweisalzlinien, ihre Gemische beständig sind. Dieses Kenntnis wird für wissenschaftliche Zwecke meistens ausreichen.

Abb. 6. *t-x-m*-Darstellung

Will man aber das Diagramm als Grundlage für eine technische Bearbeitung des Systems verwenden, dann muß man sämtliche Erscheinungen klarlegen, die bei der isothermen Eindampfung der Lösungen auftreten.

Dampft man eine gesättigte Lösung isotherm ein, so scheidet sich zunächst das dem Mischungsverhältnis und der Temperatur entsprechende Salz oder Doppelsalz aus. Der Wert von m sinkt, und das Mischungsverhältnis der Lösung verschiebt sich, bis eine Zweisalzlinie erreicht ist. Diese wird in der Regel nicht überschritten.

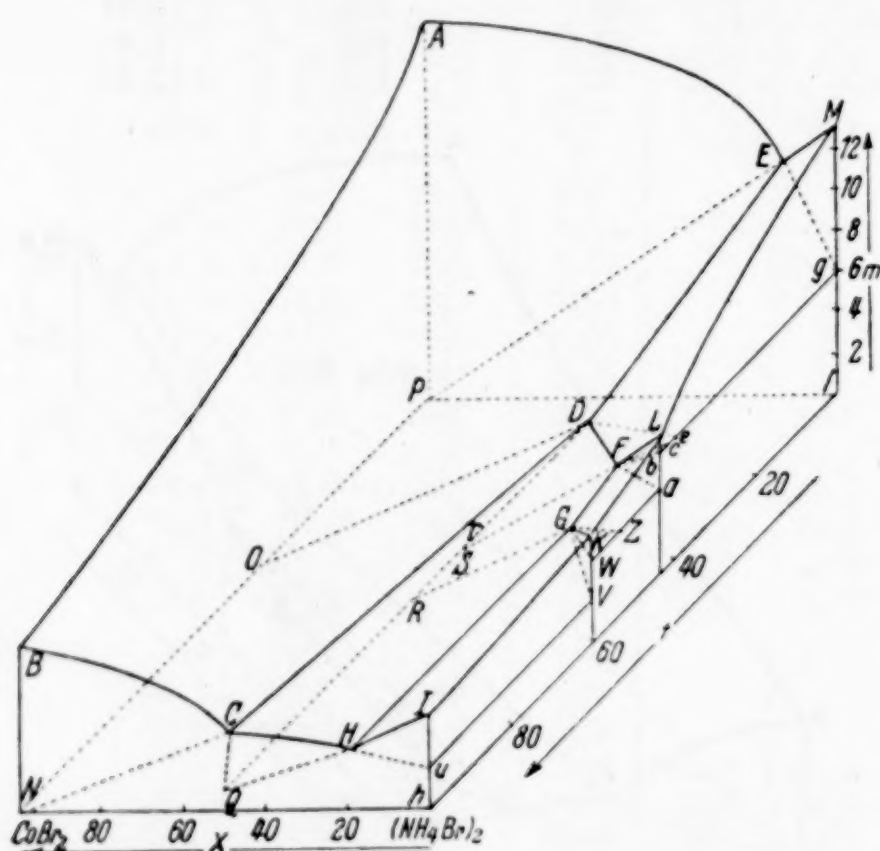


Abb. 7. t - x - m -Darstellung der Einsalzkörper

Nur wenn ein inkongruent lösliches Doppelsalz mit dem schwerer löslichen Einzelsalz an der Zweisalzlinie zusammentrifft, kann die Lösung noch weiter eingedampft werden, bis die Zweisalzlinie erreicht wird, bei der das Doppelsalz mit dem leichter löslichen Einzelsalz im Gleichgewichte steht. Wenn sich also bei der isothermen Eindampfung einer gemischten Lösung ein reines Salz

ausscheidet, verändern sich die Werte von m und x . Das Existenzgebiet dieses Salzes ist demnach ein Körper, der eine Einsalzfläche als Deckfläche und so viele Zweisalzflächen als Grundflächen besitzt, wie fremde Salze mit diesem Salz längs der Zweisalzlinsen

Tabelle 5

	t	x	m		t	x	m
P	0	100	0	V	60	0	2
O	40	100	0	W	60	0	4
N	100	100	0	Z	53	0	4
Q	100	50	1	a	43	0	4
R	53	50	1	b	43	0	6
S	42	50	1	c	42	0	6
T	40	50	1	e	40	0	6
U	100	0	2	g	0	0	6

im Gleichgewichte stehen. Die senkrecht stehenden Seitenflächen brauchen nicht besonders erwähnt zu werden.

Diese Einsalzkörper ergeben sich aus Abb. 7 in der t - x - m -Darstellung und die Lage der Grundflächen aus Abb. 8 in der x - t -Projektion. Als Ecken der Begrenzungsflächen kommen zu den in Tabelle 4 angeführten ausgezeichneten Punkten noch die in Tabelle 5 angegebenen hinzu.

Die Existenzgebiete der fünf möglichen Salze sind fünf Einsalz- oder Dreiphasenkörper:

1. $ABCDEPON$, NH_4Br , $0-100^\circ$,
Deckfläche $ABCDE$, NH_4Br , $0-100^\circ$,
Grundflächen $PODE$,
(NH_4Br , $\text{Co } 6$), $0-40^\circ$;
 $ONCD$, (NH_4Br , Ds), 40 bis 100° .

2. $EDFLMgecbF$, $\text{Co } 6$,
 $0-43^\circ$,

Deckfläche $EDFLM$,
 $\text{Co } 6$, $0-43^\circ$,

Grundflächen $EDeg$,
($\text{Co } 6$, NH_4Br), $0-40^\circ$;
 $DFce$, ($\text{Co } 6$, Ds), $40-42^\circ$;
 cFb , ($\text{Co } 6$, $\text{Co } 4$), $42-43^\circ$.

3. $CHGFDTSRQ$, Ds ,
 $40-100^\circ$,

Deckfläche $DCHGF$,
 Ds , $40-100^\circ$,

Grundflächen $DTSF$, (Ds , $\text{Co } 6$), $40-42^\circ$; $SRGF$, (Ds , $\text{Co } 4$),
 $42-53^\circ$; $RQHG$, (Ds , $\text{Co } 2$), $53-100^\circ$; $DCQRST$, (Ds , NH_4Br),
 $40-100^\circ$.

Weil das Doppelsalz inkongruent löslich ist, so ist die Fläche $DCQRST$ übergekippt, begrenzt also den Doppelsalzkörper nach oben, nicht, wie bei kongruent löslichen Salzen, nach unten.

4. $FGKLaZW$, $\text{Co } 4$, $42-60^\circ$,
Deckfläche $FGKL$, $\text{Co } 4$, $42-60^\circ$,
Grundflächen $FGZa$, ($\text{Co } 4$, Ds), $42-53^\circ$; GWZ , ($\text{Co } 4$, $\text{Co } 2$),
 $53-60^\circ$.

5. $GHJKVU$, $\text{Co } 2$, $53-100^\circ$,
Deckfläche $GHJK$, $\text{Co } 2$, $53-100^\circ$,
Grundfläche $GHUV$, ($\text{Co } 2$, Ds), $53-100^\circ$.

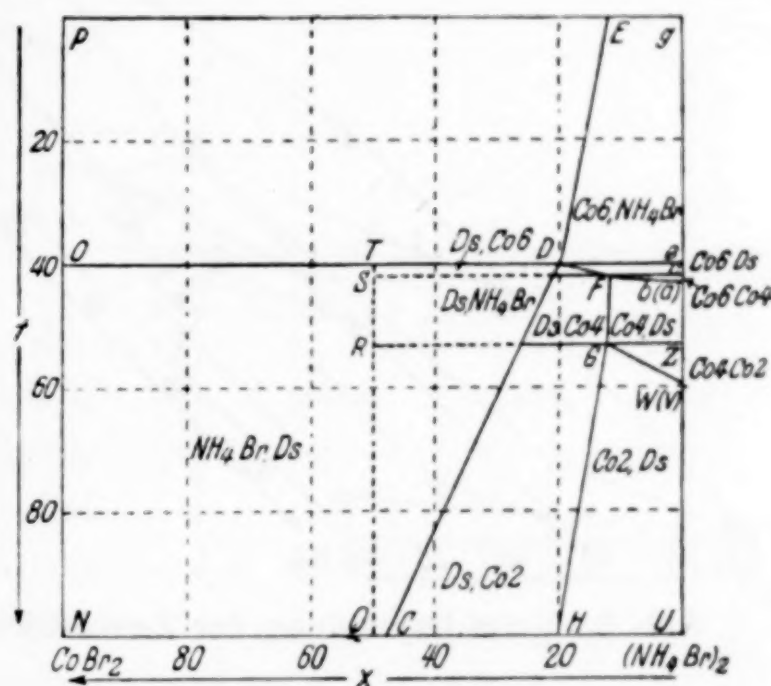


Abb. 8. Grundflächen der Einsalzkörper
in t - x -Projektion

Dampft man also eine gesättigte Lösung innerhalb des Existenzgebietes eines Salzes ein, so scheidet sich zunächst dieses Salz rein aus, bis der m -Wert eine Grundfläche erreicht hat. Welches Salz sich auf der Grundfläche dem ersten beigesellt, hängt von der Temperatur des Eindampfens ab.

Die Grundflächen, die als Zweisalz- oder Vierphasenflächen charakterisiert worden sind, bilden nun die Deckflächen von Zweisalz- oder Vierphasenkörpern, in denen zwei Salze mit der an beiden gesättigten Lösung im Gleichgewichte stehen. An den Grundflächen

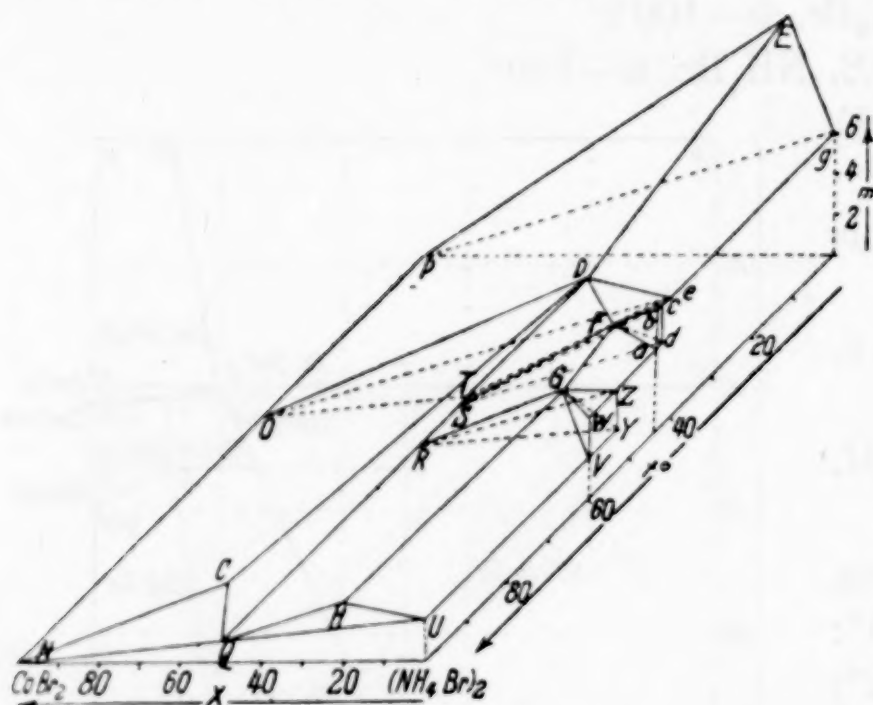


Abb. 9. t - x - m -Darstellung der Zweisalzkörper

dieser Zweisalzkörper ist die Lösung verschwunden, so daß es sich hier um Dreiphasenflächen handelt, in denen zwei feste Salze mit ihrem Dampf im Gleichgewichte stehen. Abb. 9 gibt die t - x - m -Darstellung dieser Zweisalzkörper, nachdem die Einsalzkörper abgedeckt worden sind.

Zunächst aber sind hier zwei eingeschobene Zweisalz- oder Vierphasenkörper zu besprechen, die dadurch zustande kommen, daß die Umwandlungspunkte der höheren Hydrate des Kobaltbromids durch Ammoniumbromid erniedrigt werden. Wir wollen sie Umwandlungskörper nennen:

1. $GZWVYG$, (Co 4, Co 2), $53-60^\circ$,
Deckfläche GZW , (Co 4, Co 2),
Grundfläche GYV , (Ds, Co 2).
2. $FcbadF$, (Co 6, Co 4), $42-43^\circ$,
Deckfläche Fcb , (Co 6, Co 4),
Grundfläche Fda , (Ds, Co 4).

Unter den Einzelkörpern und den Umwandlungskörpern liegen nun folgende fünf Zweisalzkörper:

1. $EDOPge$, (NH_4Br , Co 6) $0-40^\circ$,
Deckflächen $PODE$, (NH_4Br , Co 6); $EDeg$, (Co 6, NH_4Br),
Grundfläche $POeg$, (NH_4Br , Co 6).

- Man wird ein Diagramm der Zeiselkörpers in $t-x$ -Projektion wie das vorliegende hauptsächlich deshalb ausarbeiten, weil man eine möglichst große Ausbeute an Doppelsalz gewinnen will. Man kann aus Abb. 3 entnehmen, daß das Doppelsalz oberhalb von 105° kongruent löslich ist. Dampft man also eine Lösung, welche die Einzelsalze im Verhältnis des Doppelsalzes enthält bei einer Temperatur oberhalb von 105° ab, so scheidet sich nur Doppelsalz aus. Ist man aber gezwungen, bei Temperaturen unterhalb von 100° zu arbeiten, so wählt man eine möglichst hohe Temperatur, weil das Mischungsverhältnis der Salze in der gesättigten Lösung längs der Zeisel-Linie DC sich mit steigender Temperatur der Zusammensetzung des Doppelsalzes nähert. Um die Bildung des Doppelsalzes unterhalb von 100° besprechen zu können, wählen wir das Schema einer beliebigen Isotherme des Systems (Abb. 11). Die Aufrisse der Einzelsalzkörper sind BOb (NH_4Br), OQH (Ds) und IHi ($Co\ 2$), diejenigen der Zeiselkörpers ObQ (NH_4Br , Ds) und QHi (Ds , $Co\ 2$).

Der sicherste Weg, reines Doppelsalz zu erhalten, ist der, daß man eine Lösung von der Zusammensetzung O eindampft. Der Wert von m sinkt, während die Zusammensetzung der Lösung sich längs der Linie OH verändert. Hat m bei e die Grundfläche des Einsalzkörpers erreicht, dann hat die Lösung die Zusammensetzung H erhalten. Da H ein Zweisalzpunkt ist, so hat weiteres Eindampfen keinen Zweck, weil sich nun neben dem Doppelsalz das Einzelsalz Co_2 abscheidet. Da nun die Ermittlung der Konzentration einer Lösung immer zeitraubender ist als die Dichtebestimmung, so sollte man, was im vorliegenden Falle versäumt worden ist, stets die Dichte der gesättigten Lösungen feststellen. Dann erhält man das reine Doppelsalz, wenn man die Lösung, welche die Dichte des

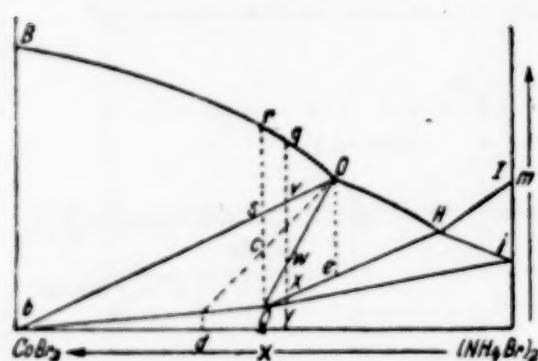


Abb. 11. Gewinnung des Doppelsalzes durch isotherme Eindampfung

Punktes O besitzt, eindampft, bis die Dichte des Punktes H erreicht ist.

Dampft man eine Lösung, deren Zusammensetzung durch den Punkt q bestimmt ist, ein, so scheidet sich NH_4Br aus, während m von q bis v sinkt und sich die Zusammensetzung der Lösung von q nach O verschiebt. Sinkt m weiter von v bis w , dann fallen NH_4Br und Doppelsalz nebeneinander aus. Sinkt

dann m ein Differential unter w , dann ist der Einsalzkörper OQH erreicht, in welchem NH_4Br nicht mit der Lösung und dem Doppelsalz im Gleichgewicht steht. Das vorher ausgefallene NH_4Br geht also in Lösung und scheidet sich mit in der Lösung vorhandenem überschüssigem Kobaltbromid als Doppelsalz aus. Diese Umwandlung geht vor sich, ohne daß dem System Wasser entzogen wird. Die Zusammensetzung der Lösung bleibt konstant gleich O . Ist alles NH_4Br verschwunden, dann dampft man weiter ein. m sinkt von w bis x , reines Doppelsalz scheidet sich aus und die Konzentration der Lösung ändert sich von O bis H . Unterhalb von x tritt m in den Zweisalzkörper HQi ein, ein Gemisch von Doppelsalz und Kobaltbromidhydrat scheidet sich aus, und wenn m den Punkt y erreicht hat, erstarrt der letzte Rest der Lösung zu einem trockenen Gemisch von Doppelsalz und Kobaltbromidhydrat.

Wenn man also das Eindampfen unterbricht, wenn m den Punkt x erreicht hat, dann müßte man theoretisch reines Doppelsalz in guter Ausbeute erhalten. Praktisch aber stößt die Anwendung dieser Methode auf Schwierigkeiten, wenn, wie in dem

vorliegenden Fall, die Salze leicht löslich sind. Dann wird beim Eindampfen die Menge der Lösung im Vergleich mit der des Bodenkörpers klein, das Salzgemisch wird von der Lösung nicht gut durchgespült, und die Umwandlung des zuerst ausgefallenen Einzelsalzes in das Doppelsalz läßt sich kaum vollständig bewerkstelligen.

Dampft man schließlich eine Lösung r von dem Mischungsverhältnisse des Doppelsalzes ein, dann scheidet sich zuerst NH_4Br aus, während m von r bis s sinkt. Geht m unter s herunter, dann erscheint ein Gemisch von NH_4Br und Doppelsalz, bis m den Dreisalzpunkt Q erreicht hat. Hier verschwindet die Lösung, und dem Gemisch von NH_4Br und Doppelsalz gesellt sich trockenes Kobaltbromidhydrat zu. Da die trockenen Salze nicht miteinander reagieren, so treten NH_4Br und Kobaltbromid nicht zu Doppelsalz zusammen, obwohl sie in äquivalenter Menge vorhanden sind. Wenn man also die Lösung eines inkongruent löslichen Doppelsalzes, welche die Einzelsalze im Verhältnis des Doppelsalzes enthält, eindampft, dann entsteht immer ein Gemisch des Doppelsalzes mit den Einzelsalzen, aber kein reines Doppelsalz.

Man kann aber das Doppelsalz auch polytherm gewinnen. Da nämlich, wie aus Abb. 4 hervorgeht, die Ds-Fläche mit steigender Temperatur sinkt, die Konzentration der Lösung also steigt, so kann man in einer Lösung, deren Zusammensetzung bei bestimmter Temperatur einem Punkte auf der Ds-Fläche entspricht, die beiden Einzelsalze im Verhältnis des Doppelsalzes bei höherer Temperatur auflösen und die so entstandene Lösung auf die Anfangstemperatur abkühlen, wobei sich das Doppelsalz ausscheidet.

Aus diesen Darlegungen geht hervor, daß für die technische Herstellung eines Doppelsalzes die Kenntnis des Zustandsdiagramms unerläßlich ist, und daß die Versuche, ohne das Diagramm auszukommen, auf unfruchtbares Probieren herauslaufen.

Aachen, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Oktober 1938.

Das System Kobaltchlorid—Natriumchlorid—Wasser zwischen 25 und 100°

Von A. BENRATH und E. NEUMANN

Mit 7 Abbildungen im Text

Nachdem H. BENRATH¹⁾ das Existenzgebiet des Kobaltchlorid-Vierhydrats ermittelt hatte, versuchten wir festzustellen, in welcher Weise der Beständigkeitsbereich der einzelnen Hydrate des Kobaltchlorids durch Alkalichloride beeinflusst wird. Während die übrigen Alkalichloride im Bereiche der niederen Hydrate mit Kobaltchlorid Doppelsalze bilden, sind Doppelverbindungen des Natriumchlorids bisher nicht gefunden worden²⁾. Auch bei einer neuen eingehenden Bearbeitung des Systems haben wir keine Doppelsalze feststellen können.

Die Löslichkeitspolytherme des Natriumchlorids wurde den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN³⁾ entnommen, diejenige des Kobaltchlorids ergibt sich aus der Untersuchung von H. BENRATH¹⁾. Die Gleichgewichte in den Lösungen der Salzgemische wurden in der bekannten Weise bestimmt. Das Kobalt wurde elektrolytisch aus ammoniakalischer Lösung abgeschieden, das Chlor gewichtsanalytisch als Silberchlorid bestimmt.

Tabelle 1 gibt die gefundenen Werte. Es bedeuten t die Temperatur, x die Anzahl von Doppelmolekülen von Natriumchlorid, die sich in 100 Molekülen des wasserfreien Salzgemisches befinden, m die Anzahl der Mole Wasser, auf die in der Lösung oder in dem feuchten Bodenkörper ein Mol des Salzgemisches entfällt, wobei Chlornatrium als Doppelmolekül berechnet wird, CoCl_2 den Gehalt der Lösung oder des Bodenkörpers an Kobaltchlorid, NaCl den Gehalt der Lösung oder des Bodenkörpers an Natriumchlorid, beide in Gewichtsprozenten angegeben. Als feste Phasen erscheinen: Natriumchlorid = NaCl und die Hydrate des Kobaltchlorids $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Co}6$, $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Co}4$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Co}2$.

¹⁾ H. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 142.

²⁾ C. MAZZETTI, Gazz. chim. ital. **56** (1926), 601; H. W. FOOTE, Amer. J. of Sci. [5] **13** (1927), 159.

³⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl. I. S. 671.

Tabelle 1

t°	Lösung				Bodenkörper				Feste Phase
	CoCl ₂	NaCl	x	m	ClCl ₂	NaCl	x	m	
25	2,64	25,2	91,4	18,30					NaCl
	6,42	20,6	81,7	17,66					"
	7,02	20,00	76,1	18,08					"
	10,20	18,25	66,7	16,90	2,36	78,2	97,4	1,27	"
	13,50	15,62	56,6	16,78	2,68	82,8	97,2	1,1	"
	14,50	15,10	53,4	16,19	2,96	81,0	96,3	1,21	"
	18,60	12,20	42,0	15,53	4,36	79,6	95,3	1,26	"
	23,8	9,15	29,9	14,2	6,2	76,4	93,2	1,35	"
	33,0	4,5	13,55	11,7	20,3	42,5	70,5	3,79	Co 6, NaCl
	32,9	4,69	13,66	11,8					desgl.
									(FOOTE) *)
	33,2	4,0	12,14	12,0	49,0	1,0	2,22	7,15	Co 6
	35,3	1,8	3,2	12,55	50,3	0,4	0,9	6,81	"
38	9,15	18,1	70,7	16,85	3,93	60,9	95,0	3,26	NaCl
	17,35	12,7	47,0	15,42	8,92	53,5	88,0	3,6	"
	27,8	7,61	24,9	12,62	14,72	48,4	80,0	3,62	"
	34,3	4,81	14,55	10,92	17,80	46,3	76,0	3,5	"
	38,3	3,34	9,55	9,95	36,6	24,0	44,3	4,32	NaCl, Co 6
	38,8	2,63	7,02	10,1	49,8	1,57	3,37	6,8	Co 6
45	43,3	0,84	2,10	9,08	57,3	0,0	0,0	5,75	"
	42,8	2,00	4,89	8,84	55,5	0,1	0,1	6,20	"
	43,4	2,10	5,10	8,58	55,1	0,1	0,1	6,30	"
	43,0	2,52	6,10	8,53	54,3	0,15	0,2	6,50	"
	42,9	2,64	6,4	8,60	52,5	4,02	43,4	7,82	Co 6, NaCl
50	4,93	23,3	83,9	16,95					NaCl
	7,8	21,2	75,2	16,27					"
	13,0	17,3	59,0	15,9					"
	45,1	2,64	6,05	7,8	6,1	52,0	9,55	4,72	Co 4, NaCl
	46,0	2,5	5,7	7,6	62,7	0,1	0,16	4,28	Co 4
	46,1	2,0	4,4	7,72	63,6	0,2	0,31	4,16	"
	46,0	1,8	4,04	7,8	60,8	0,6	0,89	4,62	"
51	45,2	2,61	5,98	7,73	58,3	37,2	43,0	3,18	Co 4, NaCl
	46,8	1,59	3,60	7,65	93,5	0,56	0,70	4,92	Co 4
	46,9	0,71	1,65	8,0	93,5	0,25	0,30	4,82	"
	46,6	0,45	1,00	8,15	94,0	0,21	0,25	4,92	"
60	49,1	0,27	0,60	7,38	76,7	0,0	0,0	2,18	Co 2
	48,6	0,69	1,53	7,41	71,3	0,1	0,1	2,90	"
	48,3	2,02	4,44	7,10	75,1	0,1	0,1	2,39	"
	47,5	2,42	5,37	7,23	76,8	0,2	0,25	2,18	"
	47,0	2,45	5,47	7,32	78,0	0,0	0,0	2,03	"
	47,5	2,83	6,24	7,10	58,8	20,0	27,4	1,90	Co 2, NaCl
100	50,3	2,30	4,91	6,46					Co 2
	50,1	3,63	7,46	6,16	66,7	0,83	1,37	3,46	"
	49,4	4,99	10,09	5,72	73,3	0,1	0,1	2,36	"
	48,6	5,30	10,9	6,10					"
	50,0	5,76	11,43	5,60	29,2	47,6	64,4	2,0	CoCl ₂ , NaCl
	44,4	6,44	13,88	6,88	22,9	52,2	71,7	2,23	NaCl
	37,2	9,04	21,3	8,20	18,86	52,6	75,6	2,66	"
	24,9	14,16	38,7	10,81	13,90	55,3	81,6	2,94	"
	9,90	21,7	71,0	14,60	4,74	61,4	93,1	3,34	"
									"

*) H. W. FOOTE, Amer. J. of Sci. [5] 13 (1927), 159.

Für die Isotherme bei 100° wurden die früher ermittelten Werte¹⁾ deshalb nicht übernommen, weil damals der Bodenkörper nicht untersucht und daher der Zeisalzpunkt nicht sicher festgestellt worden war. Die alten Werte fügen sich aber gut in die neue Kurve ein.

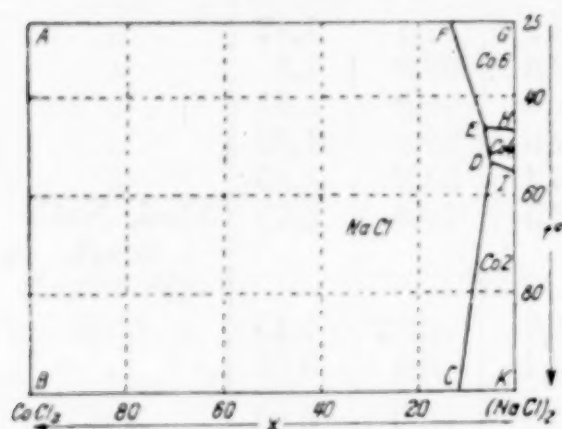


Abb. 1. x - t -Darstellung der Einsalzdeckflächen

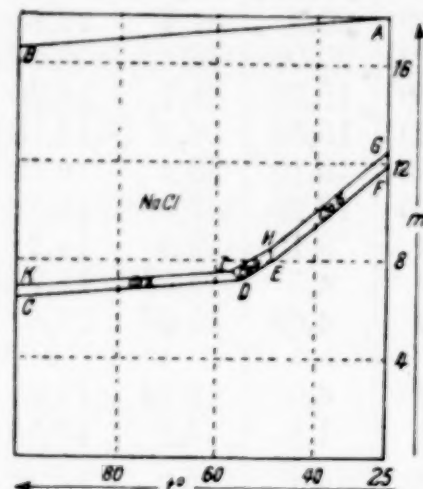


Abb. 2. m - t -Darstellung der Einsalzdeckflächen

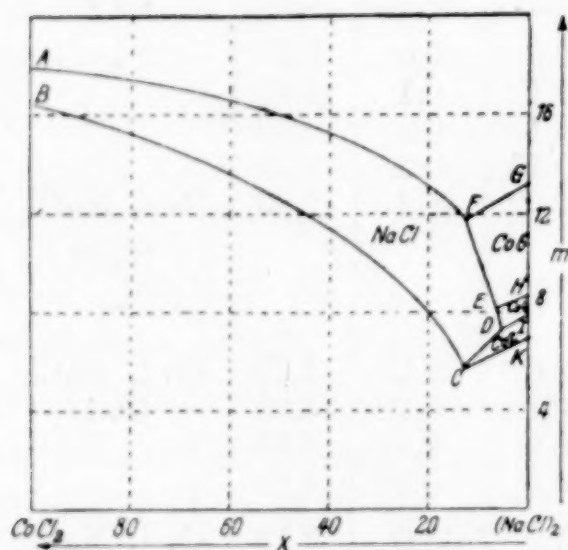


Abb. 3. x - m -Darstellung der Einsalzflächen

Auf Grund von Tabelle 1 wurden die Werte von t , x und m nach der Methode von E. JÄNECKE graphisch zueinander in Beziehung gebracht. Abb. 1 gibt die t - x -Darstellung, Abb. 2 die m - t -Darstellung, Abb. 3 die x - m -Darstellung der Einsalzflächen, d. h. der Flächen, auf welchen beim Eindampfen einer Lösung die Ausscheidung eines Salzes beginnt.

Das System besitzt folgende ausgezeichnete Punkte.

	t	x	m	
G	25	0	13,1	Einsalzpunkt
A	25	100	17,99	"
K	100	0	6,83	"
B	100	100	16,55	"
F	25	13,6	11,75	Zweisalzpunkt
H	48	0	8,55	"
I	56,5	0	7,75	"
E	47,5	6,4	8,1	Dreisalzpunkt
D	54,5	5,6	7,2	"

¹⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. 163 (1927), 400.

Die Zweisalz- oder Vierphasenlinien sind FE , ED , DC , EH , DI .

Will man die Einsalz- oder Dreiphasenkörper, innerhalb deren sich bei isothermer Eindampfung die reinen Salze abscheiden, darstellen, so muß man noch folgende Punkte bezeichnen.

	t	x	m		t	x	m
L	25	100	0	T	54,5	100	0
S	25	0	6	X	54,5	0	4
U	47,5	100	0	P	56,5	0	4
V	47,5	0	6	O	56,5	0	2
R	48,0	0	6	M	100	100	0
Q	48,0	0	4	N	100	0	2

Mit Hilfe dieser Punkte ergibt sich in Abb. 4 die t - x - m -Darstellung der Einsalzkörper.

Es sind vier Einsalzkörper vorhanden.

1. $ABCDEFLUTM$, NaCl.

Deckfläche $ABCDEF$, 25—100°, NaCl.

Grundflächen

$FLUE$, 25—47,5°, NaCl, Co6;

$EUTD$, 47,5—54,5°, NaCl, Co4;

$DTMC$, 54,5—100°, NaCl, Co2.

2. $FEHGSVR$, Co6.

Deckfläche $FEHG$, 25—48°, Co6.

Grundflächen $FEVS$, 25—47,5°, Co6, NaCl; VER , 47,5—48°, Co6, Co4.

3. $EDIHQXP$, Co4.

Deckfläche $EDIH$, 47,5—56,5°, Co4.

Grundflächen $EDXQ$, 47,5—54,5°, Co4, NaCl; DXP , 54,5 bis 56,6°, Co4, Co2.

4. $DCKION$, Co2.

Deckfläche $DCKI$, 54,5—100°, Co2.

Grundfläche $DCNO$, 54,5—100°.

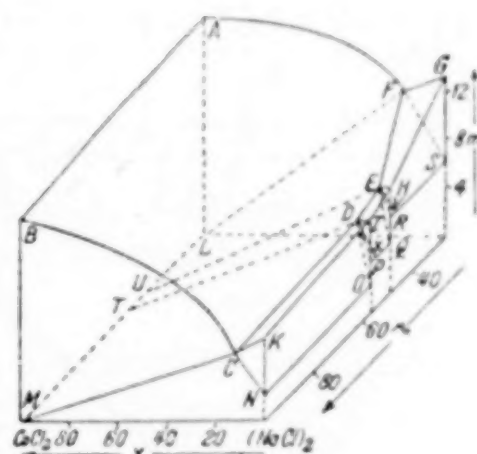


Abb. 4. t - x - m -Darstellung der Einsalzkörper

Dampft man irgendwelche Lösungen, die gleichzeitig Kobaltchlorid und Natriumchlorid enthalten, ein, so durchdringt der Wert von m einen der Einsalzkörper, wobei sich das reine Salz aus der Lösung ausscheidet. Ist eine der Grundflächen des Einsalzkörpers erreicht, dann ist die Lösung an zwei Salzen gesättigt, und bei weiterem Eindampfen scheiden sich die beiden Salze gleichzeitig

aus, während der m -Wert in einen Zweisalzkörper eindringt. Will man die in dem System auftretenden Zweisalzkörper graphisch darstellen, dann muß man noch zwei Punkte festlegen:

	t	x	m
W	47,5	0	2
Y	54,5	0	2

Abb. 5 gibt die Lage der Zweisalz- oder Vierphasenkörper in der t - x - m -Darstellung, nachdem die Einsalzkörper abgedeckt worden

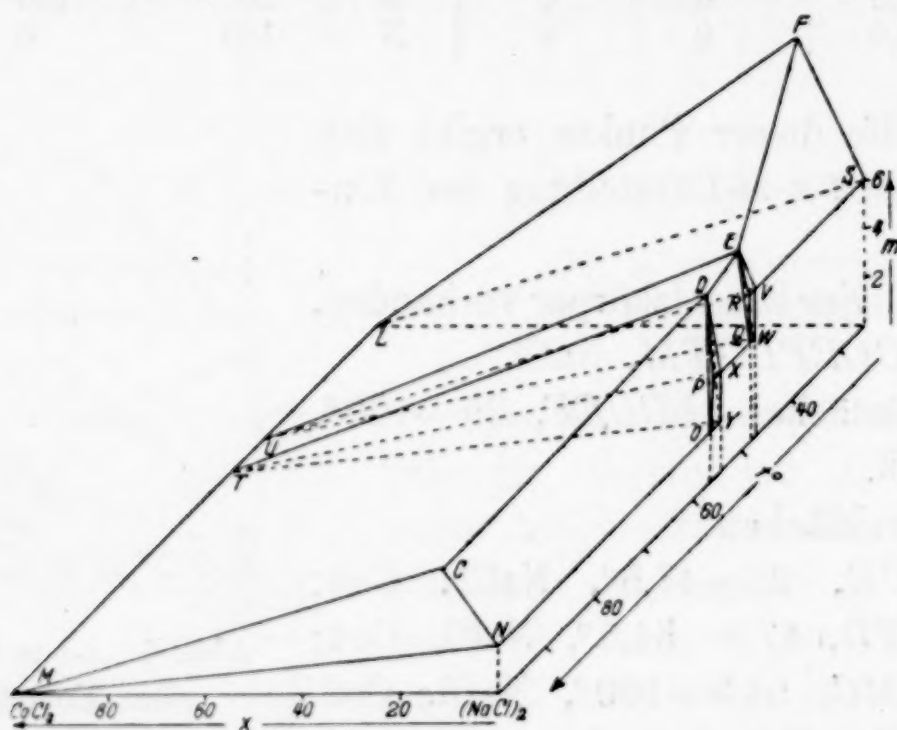


Abb. 5. t - x - m -Darstellung der Zweisalzkörper

sind. Zunächst sind zwei Zweisalzkörper zu erwähnen, die dadurch zustande kommen, daß der Umwandlungspunkt der Hydrate des Kobaltchlorids durch Zusatz von Natriumchlorid erniedrigt wird. Man könnte sie Umwandlungskörper nennen:

1. $EVRQWE$, 47,5—48°, Co₆, Co₄.

Deckfläche EVR , Co₆, Co₄.

Grundfläche EQW , Co₄, NaCl.

2. $DXPOYD$, 54,5—56,5°, Co₄, Co₂.

Deckfläche DXP , Co₄, Co₂.

Grundfläche DOY , Co₂, NaCl.

Unter diesen „Umwandlungskörpern“ und den Einsalzkörpern liegen drei Zweisalzkörper:

1. $LUEFSV$, 25—47,5°, NaCl, Co₆.

Deckflächen $LUEF$, NaCl, Co₆; $FEVS$, Co₆, NaCl.

Grundfläche $LUVS$.

2. *UTDEWX*, 47,5—54,5°, NaCl, Co₄.Deckflächen *UTDE*, NaCl, Co₄; *EDXW*, Co₄, NaCl.Grundfläche *UTXW*.3. *TMCDYN*, 54,5—100°.Deckflächen *TMCD*, NaCl, Co₂; *DCNY*, Co₂, NaCl.Grundfläche *TMNY*.

Abb. 6 gibt die Projektion der Zweisalzkörper in der *t-x*-Darstellung.

Hat beim Eindampfen der Lösung der Wert von *m* eine der Grundflächen der Zweisalzkörper erreicht, dann verschwindet die Lösung, und festes Natriumchlorid steht mit einem Hydrat des Kobaltchlorids und mit Dampf im Gleichgewicht.

Entzieht man nun dem System noch mehr Wasser, so werden die Hydrate abgebaut. Da man weiß¹⁾, daß

neben der Dampfphase Sechs-, Vier- und Zweihydrat des Kobaltchlorids existenzfähig sind, so können die Gebiete, in welchen zwei dieser Salze nebeneinander und neben Natriumchlorid beständig sind, dargestellt werden.

Abb. 7 gibt die Dreisalz- oder Vierphasenkörper, in denen drei feste Salze miteinander und mit dem Dampf im Gleichgewicht stehen, in der *t-x-m*-Darstellung, nachdem die Einsalz- und die Zweisalzkörper abgedeckt worden sind.

Zur Bezeichnung dieser Körper sind außer den oben angegebenen noch folgende Punkte notwendig:

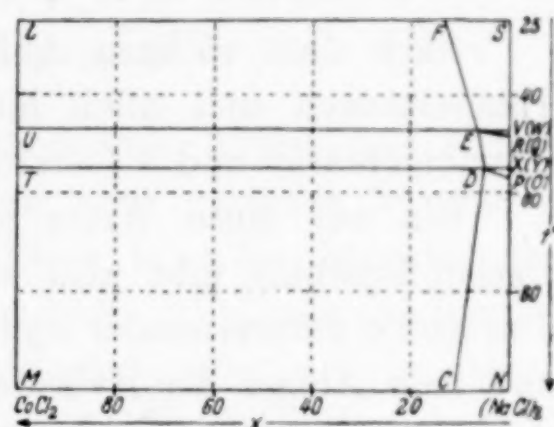


Abb. 6. *t-x*-Darstellung der Zweisalzdeckflächen

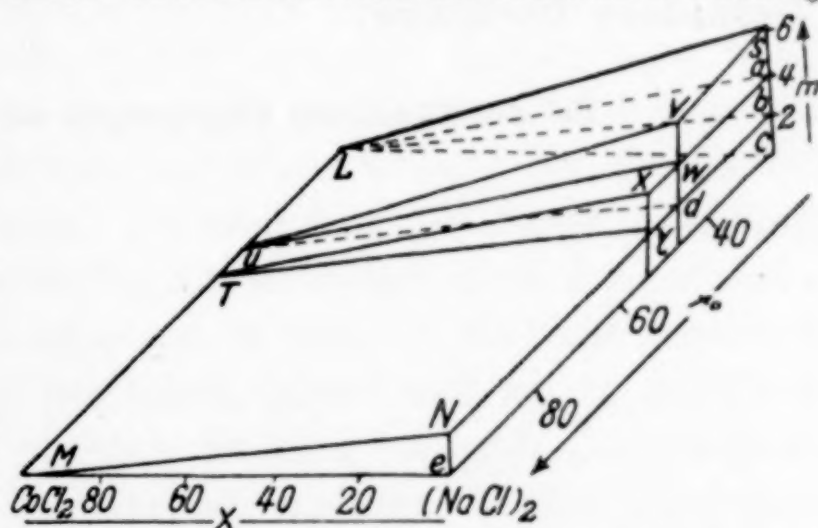


Abb. 7. *t-x-m*-Darstellung der Dreisalzkörper

	<i>t</i>	<i>x</i>	<i>m</i>		<i>t</i>	<i>x</i>	<i>m</i>
<i>a</i>	0	0	4	<i>d</i>	47,5	0	2
<i>b</i>	0	0	2	<i>e</i>	100	0	0
<i>c</i>	0	0	0				

¹⁾ A. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. 235 (1937), 45.

Es treten drei Dreisalzkörper auf:

1. $LUVSaW$, 25—47,5°, NaCl, Co₆, Co₄.
Deckfläche $LUVS$, Grundfläche $LUWa$.
2. $LTXabY$, 25—54,5°, NaCl, Co₄, Co₂.
Deckfläche $LTXa$, Grundfläche $LTyb$.
3. $LMNbce$, 25—100°, NaCl, Co₂, CoCl₂.
Deckfläche $LMNb$, Grundfläche $LMec$.

Nach dem völligen Abbau des Wassers bleibt also bei allen Temperaturen und allen Mischungsverhältnissen ein Gemisch von Natriumchlorid und wasserfreiem Kobaltchlorid übrig.

Ein auf diese Weise durchgearbeitetes t - x - m -Diagramm eines Dreistoffsystems gibt also sämtliche Gleichgewichtsverhältnisse der drei Stoffe untereinander und alle bei dem Eindampfen der Lösungen und dem Abbau der Hydrate auftretenden Veränderungen bei sämtlichen in Betracht kommenden Temperaturen.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung durch die Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule ausgeführt, der wir dafür zu großem Dank verpflichtet sind.

Aachen, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Oktober 1938.

Das System Kobaltchlorid-Lithiumchlorid-Wasser

VON HANNA BENRATH

Mit 8 Abbildungen im Text

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit war beendet, als im Jahre 1932 eine Untersuchung über dasselbe System von BASSETT und SANDERSON¹⁾ erschien. Diese Forscher brachten zahlreiche Isothermen, die sie aber nicht zu einer Polytherme zusammenfügten. Den Doppelsalzen, die sie auffanden, gaben sie die Formeln $7\text{LiCl} \cdot 2\text{CoCl}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $3\text{LiCl} \cdot 2\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Außerdem glaubten sie eine Reihe von Mischkristallen zwischen dem Monohydrat des Lithiumchlorids und dem Doppelsalz $2\text{LiCl} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gefunden zu haben. Nachdem nun seit dem Erscheinen dieser Arbeit sechs Jahre vergangen sind, ohne daß Herr BASSETT sie vervollständigt hat, will ich meine Versuchsergebnisse veröffentlichen und zu den Deutungen BASSETT's Stellung nehmen.

Meine Arbeitsmethode weicht von der BASSETT's in einigen Punkten ab. BASSETT löst beide Salze bei höherer Temperatur völlig auf und läßt den Bodenkörper aus dieser Lösung bei der Versuchstemperatur auskristallisieren. Da man aber bei dieser Arbeitsweise Gefahr läuft, daß metastabile Gebilde entstehen, die sich manchmal nur schwierig in die stabilen umsetzen, so habe ich sie nicht angewendet, sondern streng isotherm gearbeitet, derart, daß ich zu der Lösung des einen Salzes so viel von dem anderen hinzugab, daß ein Bodenkörper blieb, und nun das Gemisch mehrere Wochen lang rühren ließ. Auf lange andauerndes Rühren legte ich großen Wert, damit metastabile Gebilde genügend Zeit hatten, sich in stabile zu verwandeln. Bei langer Rührdauer verschwinden z. B. die von BASSETT gefundenen anomalen Mischsysteme von Lithiumchlorid mit Doppelsalz, und außerdem erscheint das Vierhydrat des Kobaltchlorids, das BASSETT nicht feststellen konnte, weil es längere Zeit zu seiner Bildung nötig hat. Abgesehen von diesen Fällen aber stellt sich das Gleichgewicht in dem System rasch ein, so daß die von mir

¹⁾ H. BASSETT u. I. SANDERSON, J. chem. Soc. 1932, 1855.

gefundenen Werte sich gut in die von BASSETT gegebenen Kurven einreihen.

Besonders schwierig war es, das Existenzgebiet des Kobaltchlorid-Vierhydrats festzulegen. Da sich aber dieses Salz deutlich von den beiden anderen Hydraten des Kobaltchlorids unterscheidet, so kann man seine Anwesenheit mikroskopisch leicht erkennen. Die Angaben über die Anwesenheit des Vierhydrats im Bodenkörper sind daher nicht nur analytisch, sondern auch mikroskopisch sorgfältig sichergestellt worden.

Was die Formeln der Doppelsalze angeht, so bin ich nur bezüglich des Salzes $\text{LiCl} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit BASSETT einer Meinung. Ich fasse es als Anlagerungsverbindung des wasserfreien Lithiumchlorids an Kobaltchlorid-Zweihydrat auf.

Über die beiden anderen Salze sind wir verschiedener Ansicht. BASSETT formuliert das bei tiefen Temperaturen auftretende Doppelsalz als zweikernigen Komplex und gibt ihm die Formel $7\text{LiCl} \cdot 2\text{CoCl}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, während ich dasselbe, in Analogie mit dem Nickel-¹⁾ und dem Mangansalz²⁾ als $8\text{LiCl} \cdot 2\text{CoCl}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ oder $4\text{LiCl} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ³⁾ auffasse. Es handelt sich meiner Ansicht nach um eine Anlagerungsverbindung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ an vier Moleküle $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. In dem BASSETT'schen Salze müßte dementsprechend eine Anlagerung von sechs Molekülen $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und einem Molekül LiCl an zwei Moleküle $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vor sich gegangen sein, was sehr unwahrscheinlich ist.

Ich muß allerdings zugeben, daß sowohl bei BASSETT's, als auch bei meinen Versuchen die Restlinien sich in den Isothermen mehr um den Punkt scharen, der die Zusammensetzung des BASSETT'schen Salzes gibt, als um denjenigen, der meinem Salze zugehört. Daraus aber kann man nicht bündig schließen, daß die BASSETT'sche Formel die richtige ist. Es ist nämlich eine oft beobachtete Erscheinung, daß ein fein kristallisiertes Salz große Mengen der Lösungsgenossen adsorbieren kann, so daß der Schnittpunkt der Restlinien oft beträchtlich von dem Punkte abweicht, den die Theorie verlangt. Wenn man daher auf Grund der Analyse die Wahl zwischen einer komplizierten und einer einfachen Formel hat, so muß man so lange die letztere wählen, als nicht andere Erscheinungen dagegensprechen.

¹⁾ H. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **205** (1932), 417.

²⁾ H. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 145.

³⁾ H. BENRATH, Z. anorg. allg. Chem. **163** (1927), 401.

Ähnlich liegen die Dinge bei dem Doppelsalz, das bei mittleren Temperaturen auftritt. BASSETT formuliert es $3\text{LiCl} \cdot 2\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, obwohl sich die Restlinien deutlich in der Nähe des Punktes häufen, der die Zusammensetzung des Doppelsalzes $2\text{LiCl} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gibt. Es liegt also kein Grund vor, diese Formel zugunsten der komplizierteren aufzugeben, besonders da das Nickelchlorid und das Manganchlorid auch Doppelsalze der einfachen Form geben.

Meine Versuchsergebnisse unterscheiden sich also von denjenigen von BASSETT in folgenden Punkten:

1. Das Kobaltchlorid-Vierhydrat muß berücksichtigt werden.
2. Anomale Mischsysteme treten bei längerer Rührdauer nicht auf.

Auf Grund der Analyse und der Überlegung, daß man als Formel für die Doppelsalze im Zweifelsfalle die einfachere wählen soll, formuliere ich die beiden strittigen Doppelsalze, gestützt auf Analogieschlüsse aus der Reihe der Nickel- und Mangansalze als $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{LiCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{LiCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 1 gibt die Versuchsergebnisse. Es bedeuten: t die Versuchstemperatur, CoCl_2 und LiCl den Gehalt der Lösung oder des feuchten Bodenkörpers an Kobalt- oder Lithiumchlorid, ausgedrückt in Gewichtsprozenten, x den auf Kobaltchlorid bezüglichen Molenbruch des wasserfreien Salzgemisches, wobei Lithiumchlorid als Doppelmolekül gerechnet wird, m die Anzahl von Molen Wasser, die auf ein Mol des wasserfreien Salzgemisches entfallen.

Als feste Phasen treten auf:
 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Co } 6$, $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Co } 4$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Co } 2$, $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Li } 2$, $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Li } 1$, $\text{LiCl} = \text{Li}$,
 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{LiCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \text{D } 10$,
 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{LiCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{D } 4$, $\text{CoCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{D } 2$.

Die Werte t , x und m wurden in Abhängigkeit voneinander nach der Methode von JÄNECKE graphisch aufgetragen.

Abb. 1 gibt die Isotherme bei $17,5^\circ$. Auffällig ist die rückläufige Löslichkeitskurve des Kobaltchlorid-Sechshydrats, die erkennen läßt, daß, wenn man zu der gesättigten Lösung von Kobaltchlorid-Sechshydrat und Lithiumchlorid-Zweihydrat wasserfreies Kobaltchlorid hinzugibt,

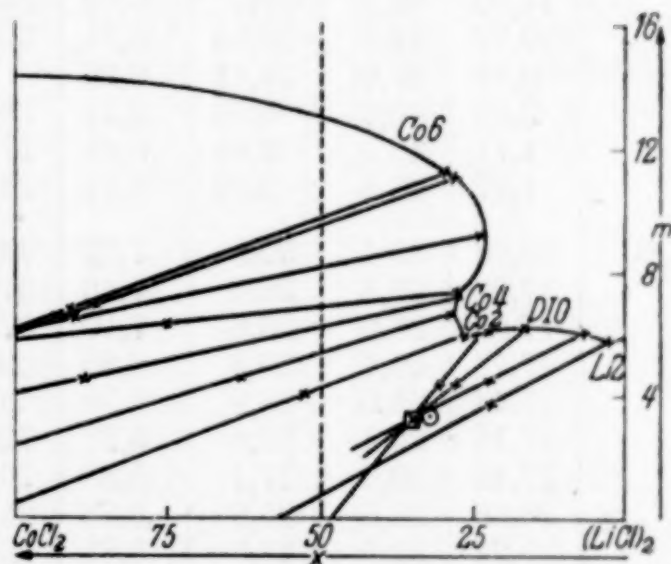


Abb. 1. Die Isotherme bei $17,5^\circ$

□ $2\text{CoCl} \cdot 7\text{LiCl} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

○ $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{LiCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 1

Lösung					Bodenkörper				
t°	CoCl ₂	LiCl	x	m	CoCl ₂	LiCl	x	m	Feste Phase
0	27,5	2,24	88,9	16,44	50,2	0,20	99,4	7,08	Co 6
	22,8	6,10	70,9	15,93	45,5	1,82	94,3	7,87	"
	6,24	31,8	11,36	8,15	41,9	8,24	76,9	6,60	"
	7,20	32,1	12,78	7,79	44,8	6,38	82,1	6,45	"
	8,15	32,2	14,19	7,48	43,1	7,77	78,3	6,45	"
	9,08	32,2	15,56	7,25	41,6	10,60	71,9	5,95	Co 6, D 10
	9,12	32,0	15,67	7,29	22,9	33,1	31,1	4,32	"
	2,06	37,8	3,43	7,23	18,0	36,0	24,6	4,55	D 10
	0,73	40,1	1,17	6,87	21,2	35,5	28,1	4,14	D 10, Li 2
	0,73	40,1	1,19	6,66	6,45	46,4	8,32	4,39	"
14	15,74	28,9	26,2	6,68	65,4	5,39	88,8	2,86	Co 2, Co 4
	15,62	30,5	25,0	6,42	64,1	5,37	88,6	3,05	"
	16,06	28,3	27,0	6,75	58,8	3,11	93,5	4,32	Co 4
	15,58	28,2	26,5	6,91	60,6	1,94	95,3	4,25	"
	15,61	28,1	26,6	6,93	59,7	1,84	95,5	4,44	"
	15,45	28,3	26,3	6,91	59,4	2,63	93,6	4,32	"
	14,45	27,6	25,5	7,38	58,7	2,40	94,1	4,50	Co 4, Co 6
	12,94	27,7	23,4	7,74	50,6	2,44	93,1	6,23	Co 6
	12,77	20,0	29,4	11,19	47,9	3,06	91,1	6,72	Co 6
17,5	12,53	20,4	28,7	11,08	45,4	4,41	87,1	6,94	"
	11,67	25,3	23,1	9,02	48,7	3,28	90,6	6,44	"
	15,57	26,5	27,7	7,44	42,8	8,77	76,1	6,22	Co 6, Co 4
	16,07	27,3	27,8	7,05	56,1	4,43	89,2	4,53	Co 4
	16,84	27,4	28,6	6,84	42,2	15,91	63,3	4,54	Co 4, Co 2
	16,73	31,1	26,0	5,86	38,4	22,2	53,0	3,93	Co 2, D 10
	14,50	32,2	22,7	6,02	22,8	33,7	30,6	4,23	D 10
	10,72	34,6	16,84	6,21	20,6	34,3	28,2	4,45	"
	9,19	35,6	14,44	6,26					"
	3,92	40,3	5,98	6,14	16,72	37,1	22,7	4,53	"
	1,71	43,9	2,48	5,69	17,96	41,1	22,2	3,66	D 10, Li 2
	1,57	43,8	2,29	5,74	14,32	42,0	18,19	4,01	"
	20	16,68	25,4	30,0	7,52	49,9	4,05	88,9	5,97
17,02		25,3	30,5	7,46	57,0	4,07	90,2	4,45	Co 4
17,53		26,0	30,6	7,10	57,7	4,82	88,6	4,16	"
17,77		26,6	30,3	6,86	60,1	5,44	87,8	3,64	Co 4, Co 2
17,43		28,0	28,9	6,54	63,4	6,40	86,6	2,98	Co 2
17,15		29,4	27,6	6,22	72,1	2,69	94,6	2,39	"
17,42		30,6	27,1	5,83	70,3	3,54	92,8	2,50	"
16,66		31,5	25,6	5,76	25,4	34,0	32,8	3,79	D 10
15,24		32,5	23,5	5,81	20,9	33,1	29,2	4,64	"
1,86		44,1	2,68	5,61	5,68	47,1	7,31	4,38	D 10, Li 1
30		23,7	13,01	54,3	10,48	52,8	0,86	97,5	6,19
	21,4	16,74	45,5	9,50	51,3	2,12	94,0	6,16	"
	21,1	17,59	44,0	9,20	50,7	1,60	95,3	6,48	"
	20,9	17,06	44,5	9,50	52,2	1,52	95,8	6,12	"
	22,6	20,3	42,0	7,68	59,8	1,15	97,2	4,58	Co 6, Co 4
	22,3	20,5	41,5	7,70	59,9	1,14	97,2	4,56	Co 4
	22,1	21,0	40,6	7,55	62,7	0,56	98,6	4,16	"
	21,7	21,9	39,3	7,36	62,8	0,43	99,0	4,18	"
	21,7	22,6	38,4	7,12	63,5	0,04	99,9	4,14	"
	20,2	25,7	34,0	6,56	73,4	1,71	96,5	2,37	Co 2

Tabelle 1 (Fortsetzung)

t°	Lösung				Bodenkörper				Feste Phase
	CoCl ₂	LiCl	x	m	CoCl ₂	LiCl	x	m	
30	20,1	25,8	33,7	6,54	73,4	1,95	96,1	2,33	Co 2
	19,95	28,8	31,2	5,78	74,1	1,53	96,9	2,30	"
	20,6	31,3	30,0	5,07	32,7	28,5	42,8	3,68	Co 2, D 4
	20,5	31,3	30,0	5,08	36,7	29,5	44,8	2,97	"
	19,57	32,3	28,4	5,04	34,5	30,3	42,7	3,14	D 4
	16,17	34,8	23,3	5,10	32,4	31,7	40,0	3,21	"
	14,35	36,1	20,6	5,13	23,2	34,2	30,8	4,07	"
	11,73	37,8	16,76	5,24	24,6	35,4	31,2	3,67	D 4, D 10
	11,53	38,0	16,55	5,22	24,6	35,2	31,4	3,96	"
	7,68	41,8	10,73	5,09	10,14	49,7	11,74	3,35	D 10, Li 1
	6,94	41,8	9,77	5,01	21,2	37,8	26,8	3,74	"
	5,93	42,7	8,30	5,19	1,60	64,8	1,58	2,40	Li 1
35	26,6	13,18	56,9	9,27	54,2	0,0	100	6,1	Co 6
	26,5	16,02	51,9	8,13					"
	26,0	16,57	50,6	8,05					"
	24,5	20,2	44,1	7,18	74,8	0,84	98,3	2,31	Co 2
	7,85	42,0	10,89	5,02	12,00	46,5	14,42	3,60	D 4, Li 1
43	32,3	12,62	62,6	7,69	63,7	0,08	99,9	4,1	Co 4
	31,0	14,46	58,3	7,41	64,6	0,0	100	3,96	"
47,5	41,8	3,80	87,7	8,23	53,6	0,07	99,8	6,20	Co 6
	40,3	5,42	82,9	8,07	62,7	0,03	99,9	4,29	Co 4
	38,8	6,91	78,5	7,93	64,3	0,0	100	4,01	"
	35,5	10,60	68,6	7,52	63,6	0,09	99,7	4,05	"
	31,8	14,52	58,8	7,16	69,2	2,52	94,7	2,79	Co 2
	44,1	2,15	93,1	8,17	62,2	0,16	99,6	4,35	Co 4
50	41,5	4,74	85,1	7,93	57,8	1,29	96,7	4,94	"
	45,3	2,13	93,3	7,79	52,4	0,51	98,5	6,37	Co 6,
	39,0	7,85	76,4	7,52	49,4	2,52	92,7	6,52	metastabil
	40,8	6,07	81,4	7,66	58,4	2,98	92,7	4,42	Co 4, Co 2
	38,5	7,96	75,9	7,62	73,4	0,41	99,2	2,56	Co 2
	31,4	14,71	58,3	7,20	68,4	2,92	93,8	2,84	"
	25,0	27,3	37,9	5,15	59,7	9,32	80,7	2,93	"
	25,3	28,0	37,1	4,95	63,0	8,00	83,7	2,78	"
	26,0	29,5	36,5	4,50	36,4	23,7	50,0	3,95	"
	24,4	31,5	33,6	4,39	27,6	31,0	36,8	3,98	D 4
	23,8	31,8	32,9	4,43	30,2	31,0	38,9	3,60	"
	18,68	35,8	25,4	4,47	26,2	33,8	33,6	3,70	"
	13,70	40,2	18,22	4,43	17,89	38,7	23,2	4,06	"
	14,36	39,7	19,10	4,41	5,92	58,6	6,19	2,68	Li 1
	7,48	43,7	10,05	4,73					"
55	46,5	1,48	95,3	7,71	53,1	0,86	97,5	6,10	Co 4
	27,3	29,2	37,8	4,35	43,1	20,4	58,0	3,55	Co 2, D 4
60	45,0	2,92	90,9	7,61	64,6	1,32	97,0	3,70	Co 2
	26,8	24,9	41,2	5,37	55,1	11,22	76,2	3,36	"
	30,6	18,67	41,0	3,94	54,6	21,8	62,1	1,94	Co 2, D 2
	28,3	30,4	37,8	3,98	49,0	24,1	57,0	2,26	D 2
	26,1	32,3	36,2	3,96	35,1	29,3	43,9	3,21	D 2, D 4
	18,31	38,6	23,6	4,02	20,1	39,0	25,2	3,70	D 4, Li 1
	13,38	41,6	17,36	4,22	6,80	57,8	7,13	2,69	Li 1
	11,30	42,8	14,72	4,32	9,48	47,3	11,57	3,80	"
	7,52	45,1	9,82	4,46	6,49	48,9	7,97	3,95	"
	5,34	46,4	6,99	4,55	3,49	54,2	4,04	3,53	"

Tabelle 1 (Fortsetzung)

t°	Lösung				Bodenkörper				
	CoCl ₂	LiCl	x	m	CoCl ₂	LiCl	x	m	Feste Phase
65	7,03	45,8	9,13	4,40	4,49	55,2	5,04	3,26	Li 1
	9,88	44,1	12,77	4,28	6,17	54,3	6,91	3,19	"
	13,70	41,8	17,65	4,12	9,10	52,3	10,21	3,12	"
	16,64	40,1	21,3	4,00	12,49	48,0	14,53	3,32	"
	21,3	37,4	27,1	3,78	16,65	45,5	19,30	3,15	Li 1, D 2
	21,3	37,1	27,3	3,84	25,1	35,7	31,6	3,55	"
	25,1	30,0	33,2	3,98	29,3	31,7	37,7	3,61	D 2
	28,4	29,8	38,4	4,06	33,3	28,4	43,5	3,59	D 2, Co 2
75	35,2	13,67	62,7	6,56	64,0	4,36	90,6	3,22	Co 2
	31,1	18,96	51,7	6,00					
	31,3	28,3	42,0	3,91	45,0	24,2	54,8	2,72	Co 2, D 2
	28,5	29,9	38,4	4,03	49,0	24,3	56,8	2,24	D 2
	22,3	37,6	27,9	3,62	46,1	27,3	52,4	2,18	"
	17,30	41,3	21,5	3,71	41,3	30,2	47,2	2,35	"
	18,68	40,4	23,2	3,67	8,82	57,4	9,12	2,52	Li 1
80	39,8	9,08	74,1	6,87	59,9	4,07	91,6	3,91	Co 2
	31,0	20,5	49,7	5,61	52,8	10,75	76,3	3,78	"
	31,9	25,8	44,7	4,26	50,9	15,28	68,5	3,28	"
	33,2	28,0	43,7	3,67	48,5	19,31	62,1	2,98	Co 2, D 2
	32,4	28,9	42,2	3,63	46,3	24,4	55,3	2,52	D 2
	29,5	32,6	37,2	3,45	46,3	26,2	53,8	2,29	"
	27,6	34,6	34,2	3,38	43,8	27,7	51,0	2,38	"
	27,2	35,5	33,4	3,31	44,8	27,4	51,7	2,31	"
	25,3	36,9	31,0	3,33	31,1	36,8	35,6	2,64	"
	25,3	37,4	30,7	3,25	37,4	32,6	42,8	2,48	D 2, Li 1
	25,2	37,6	30,5	3,23	39,0	31,6	44,7	2,41	"
	25,4	38,5	30,1	3,10	22,12	42,2	25,5	2,96	Li 1
	18,72	41,1	23,0	3,55	12,30	50,3	13,80	3,02	"
	14,90	43,4	18,33	3,69	11,71	49,2	13,47	3,24	"
	14,92	43,3	18,37	3,71	7,89	55,3	8,54	2,87	"
	9,42	46,4	11,73	3,96	6,35	53,8	7,15	3,23	"
	7,51	47,6	9,35	4,02	6,69	50,8	7,92	3,63	"
	4,99	49,8	6,12	4,02	4,41	52,3	5,21	3,68	"
90	40,9	9,95	72,9	6,30	56,2	5,57	86,8	4,24	Co 2
	32,4	22,8	48,2	4,81	55,2	11,36	76,1	3,31	"
	33,5	25,0	46,7	4,17	54,0	13,99	71,6	3,05	"
	34,6	27,4	45,2	3,57	49,4	18,52	63,6	2,96	"
	35,0	27,7	45,2	3,48	47,3	22,7	57,7	2,62	Co 2, D 2
	33,4	29,6	42,4	3,38	44,1	26,1	52,5	2,55	D 2
	28,4	36,0	34,0	3,06	26,8	48,2	26,7	1,79	D 2, Li
	28,0	36,3	33,4	3,08	21,0	61,2	18,35	1,12	"
	27,5	36,6	32,9	3,09	18,51	57,3	17,47	1,64	"
	19,61	42,2	23,3	3,27	11,89	64,9	10,81	1,58	Li
	17,50	43,1	21,0	3,40	12,26	60,5	11,70	1,87	"
	16,87	43,2	20,3	3,46	9,03	68,6	7,92	1,41	"
	15,69	44,5	18,70	3,42	8,65	66,2	7,88	1,65	"
	13,10	45,9	15,70	3,55	8,71	69,5	7,58	1,38	"
	11,43	47,2	13,68	3,56	8,46	53,1	9,45	3,09	Li 1
	10,44	47,9	12,47	3,58	7,41	54,8	8,12	2,98	"
	7,53	49,7	9,02	3,68	4,78	57,4	5,17	2,94	"

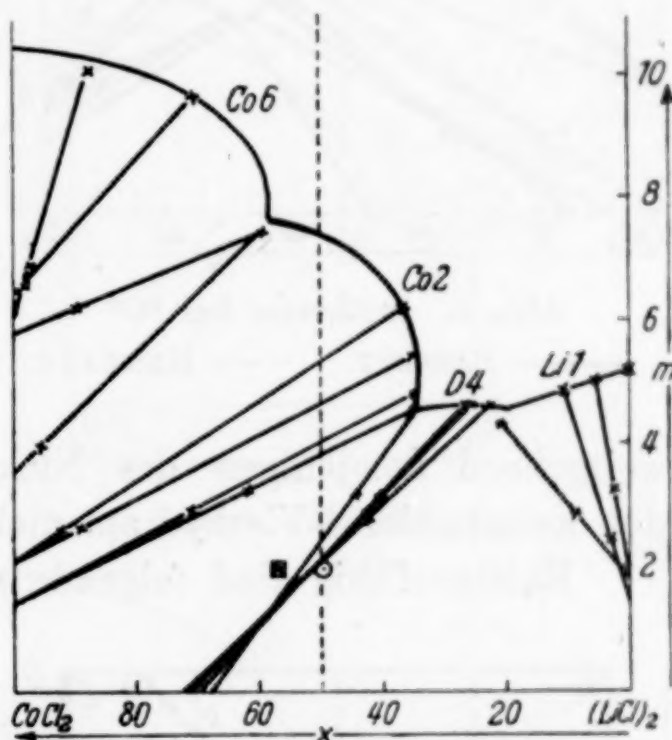
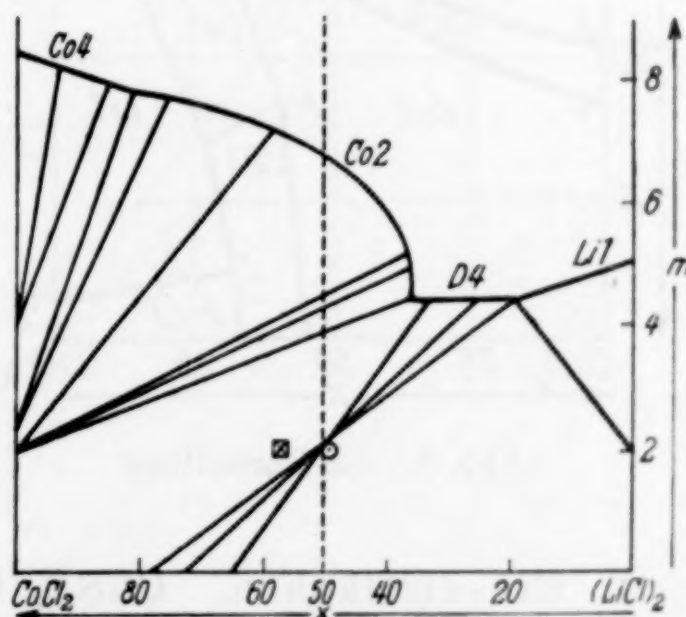
Tabelle 1 (Fortsetzung)

Lösung					Bodenkörper				
t°	CoCl ₂	LiCl	x	m	CoCl ₂	LiCl	x	m	Feste Phase
99,5	39,3	11,85	68,4	6,13	59,8	5,55	87,5	3,67	Co 2
	34,7	17,38	56,8	5,65	57,4	8,16	82,1	3,56	Co 2, D 2
	34,8	27,8	45,0	3,48	43,9	24,3	54,1	2,83	D 2
	32,1	31,7	39,8	3,24	48,3	25,6	55,1	2,15	D 2, Li
	29,3	36,2	34,5	2,94	46,4	35,0	46,4	1,35	
	28,0	36,4	33,4	3,07	19,45	66,9	15,96	0,81	
	22,7	39,7	27,1	3,25	10,73	72,4	8,82	1,00	Li
	7,65	49,8	9,12	3,66	4,01	76,0	3,32	1,20	"
	3,37	53,3	3,96	3,68	1,57	78,8	1,29	1,16	"

sich Kobaltchlorid-Sechshydrat ausscheidet. Ähnliche rückläufige Kurven hat BASSETT auch bei 0° und 25° festgestellt. Die Restlinien des Doppelsalzes schneiden sich ebenso wie in den Isothermen bei 0° und bei 25° in der Nähe des Punktes, der die Zusammensetzung des von BASSETT angenommenen Salzes $2\text{CoCl}_2 \cdot 7\text{LiCl} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ gibt. Trotzdem halte ich an der einfacheren Formel $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{LiCl} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ fest.

Abb. 2 gibt die von BASSETT ausgearbeitete Isotherme bei 40° . Die Restlinien des Doppelsalzes häufen sich näher bei dem Punkte, der die Zusammensetzung des Doppelsalzes $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{LiCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als demjenigen, der die Zusammensetzung $2\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{LiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gibt. Nicht nur aus diesem Grunde, sondern auch, weil sie einfacher ist, trete ich für die erstere Formel ein.

Die Restlinien des Doppelsalzes liegen in der Isotherme

Abb. 2. Isotherme bei 40° ■ $2\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{LiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ○ $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{LiCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Abb. 3. Isotherme bei 50° ■ $2\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{LiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ○ $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{LiCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

bei 50°, Abb. 3, ganz ähnlich wie in der Isotherme bei 40°. Deutlich tritt auch das Existenzgebiet des Kobaltchlorid-Vierhydrats neben dem des Zweihydrats hervor.

Abb. 4 gibt die Isotherme bei 80°. Ausgezogen sind die von BASSETT angegebenen Restlinien, gestrichelt die von mir gefundenen.

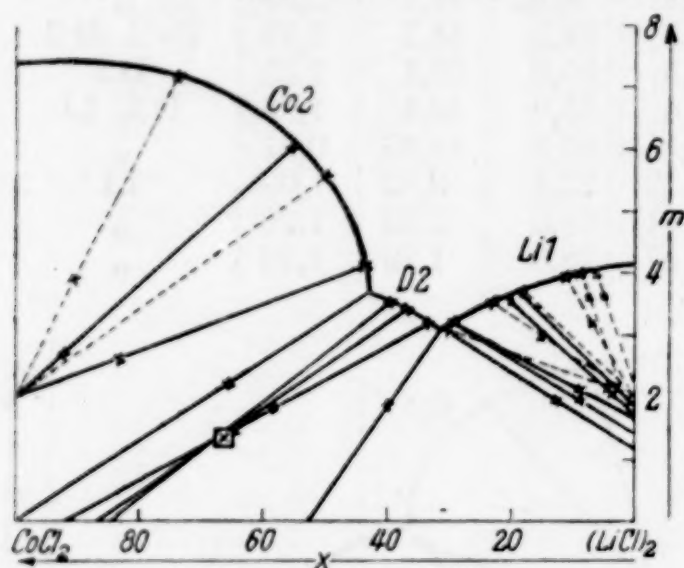


Abb. 4. Isotherme bei 80°

— BASSETT — — — BENRATH

Die gestrichelten Restlinien des Lithiumchloridgebiets schneiden sich eindeutig bei $(\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O})_2$. Andeutungen dafür, daß Mischkristalle auftreten, sind nicht vorhanden.

Abb. 5 gibt die t - x -Darstellung, Abb. 6 die t - m -Darstellung, Abb. 7 die x - m -Darstellung und Abb. 8 die t - x - m -Darstellung des gesamten Systems.

Das t - x - m -Diagramm gleicht weitgehend demjenigen des Nickelchlorids¹⁾, nur reicht das Feld des Kobaltchlorid-Vierhydrats nicht bis auf 0° herunter.

Existenzfähig sind folgende neun Salze: Co6, Co4, Co2, D10, D4, D2, Li2, Li1, Li.

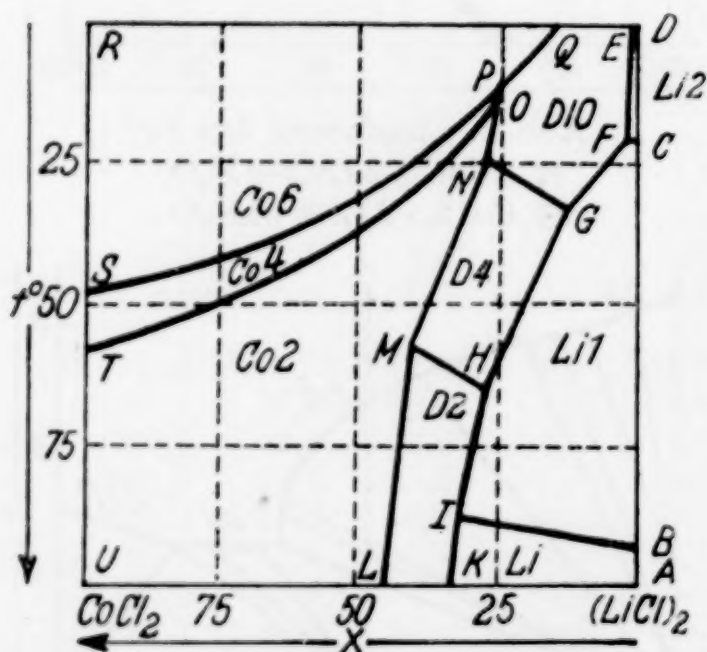


Abb. 5. t - x -Darstellung

Die ausgezeichneten Punkte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Daraus ergeben sich 16 Zweisalzlinien und 9 Einsalzflächen. Zweisalzlinien: QP , Co 6—D 10; EF , Li 2—D 10; PO , Co 4—D 10; ON , Co 2—D 10; FG , Li 1—D 10; NG , D 10—D 4; NM , Co 2—D 4; GH , Li 1—D 4; MH , D 4—D 2; ML , Co 2—D 2; HI , Li 1—D 2; IK , Li—D 2; PS , Co 6—Co 4; OT , Co 4—Co 2; FC , Li 2—Li 1; IB , Li 1—Li.

Einsalzflächen. $QRSP$, 0—48°, Co 6; $PSTO$, 11—56,5°, Co 4; $OTULMN$, 13—100°, Co 2; $QPONGFE$, 0—32,5°, D 10;

¹⁾ H. BENRATH, l. c.

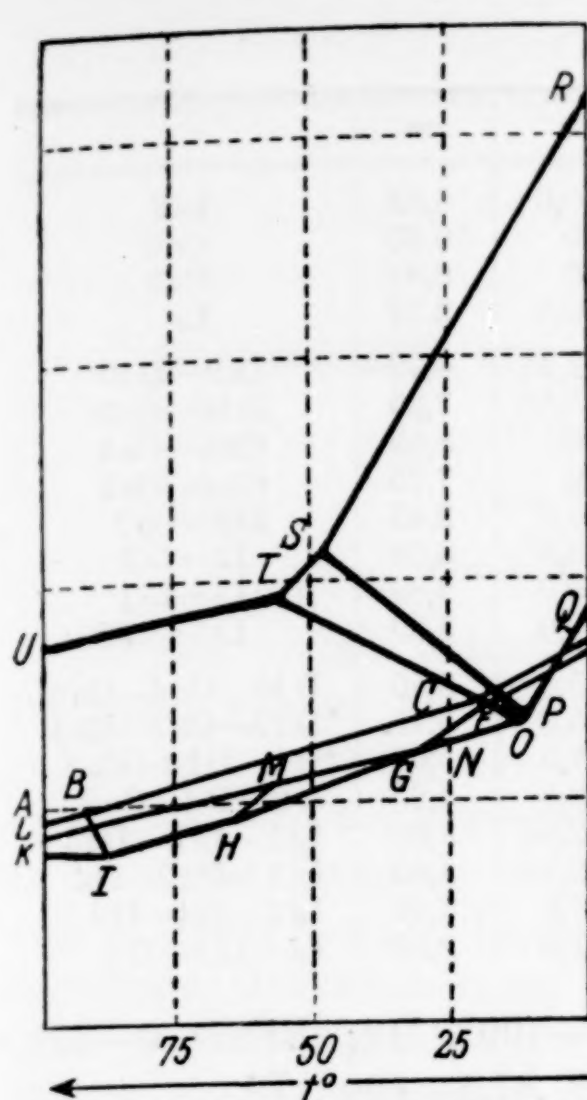
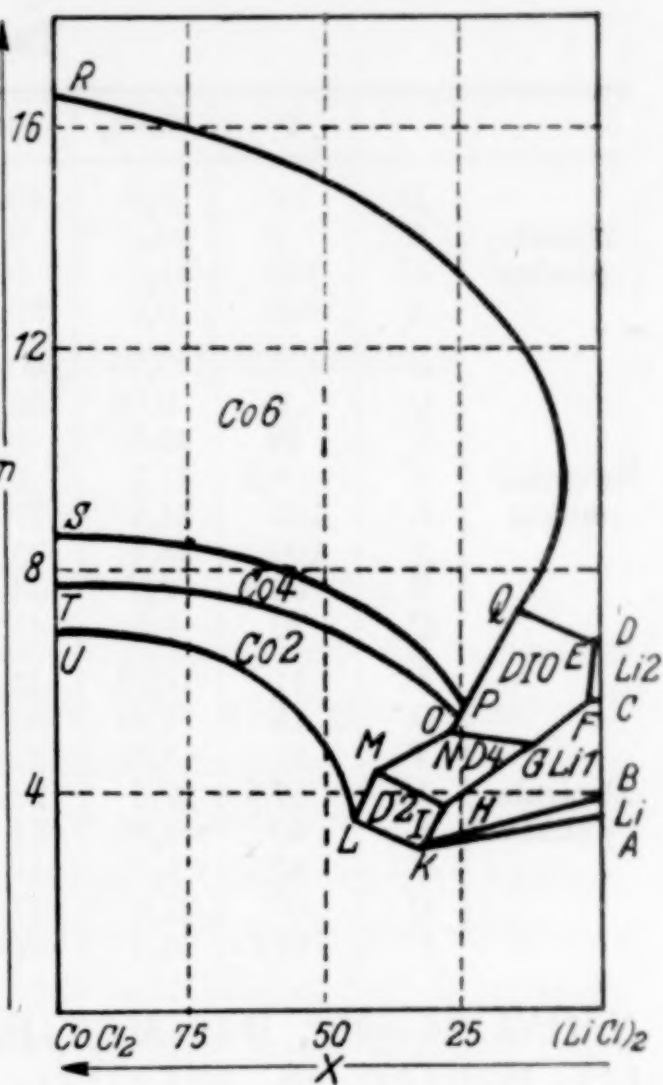
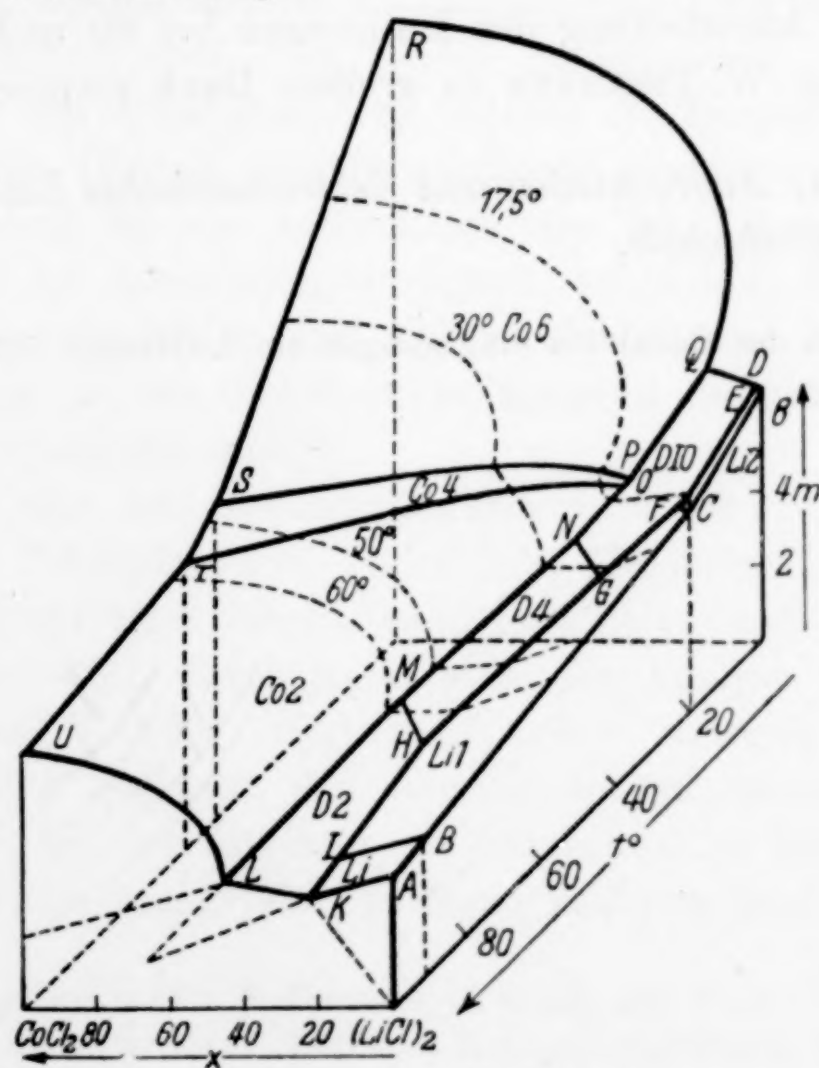

Abb. 6. t - m -Darstellung

Abb. 7. x - m -Darstellung

Abb. 8. t - x - m -Darstellung

Tabelle 2

		t°	CoCl_2	LiCl	x	m	
Einsalz- punkte	D	0	0,0	40,9	0,0	6,82	Li_2
	R	0	30,3	0,0	100	16,60	Co_6
	U	100	51,5	0,0	100	6,83	Co_2
	A	100	0,0	55,8	0,0	3,72	Li
Zweisal- punkte	E	0	0,89	40,5	1,41	6,72	$\text{Li}_2\text{—D}_{10}$
	Q	0	9,08	32,2	15,56	7,25	$\text{D}_{10}\text{—Co}_6$
	S	48	45,5	0,0	100	8,55	$\text{Co}_6\text{—Co}_4$
	T	56,5	41,1	0,0	100	7,75	$\text{Co}_4\text{—Co}_2$
	L	100	34,8	27,8	45,0	3,48	$\text{D}_2\text{—Co}_2$
	K	100	28,4	35,1	33,5	3,06	Li—D_2
	B	92,5	0,0	54,6	0,0	3,89	Li—Li_1
	C	20	0,0	45,3	0,0	5,69	$\text{Li}_1\text{—Li}_2$
Dreisalz- punkte	P	11	16,96	32,4	25,5	5,50	$\text{D}_{10}\text{—Co}_4\text{—Co}_6$
	O	13	17,24	32,3	25,8	5,45	$\text{D}_{10}\text{—Co}_2\text{—Co}_4$
	N	24	18,95	32,3	27,5	5,08	$\text{D}_4\text{—D}_{10}\text{—Co}_2$
	M	57,5	29,5	28,0	40,8	4,25	$\text{D}_2\text{—D}_4\text{—Co}_2$
	F	20	1,86	44,1	2,68	5,61	$\text{Li}_1\text{—Li}_2\text{—D}_{10}$
	G	32,5	9,15	41,8	12,50	4,85	$\text{Li}_1\text{—D}_{10}\text{—D}_4$
	H	65	21,8	37,5	27,5	3,70	$\text{Li}_1\text{—D}_4\text{—D}_2$
	I	87,5	26,8	37,4	31,8	3,08	$\text{Li—Li}_1\text{—D}_2$

NMHG , 24—65°, D_4 ; MLKIH , 57,5—100°, D_2 ; EFCD , 0—20°, Li_2 ; FGHIBC , 20—92,5°, Li_1 ; IKAB , 87,5—100°, Li .

Für die Ausarbeitung der Isothermen bei 80 und 90° bin ich Herrn Dr.-Ing. W. THIEMANN zu großem Dank verpflichtet.

Aachen, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Oktober 1938.

Mercurosalze und deren Amidoverbindungen

(Dritte Mitteilung)

Von TH. F. EGIDIUS

Mit 3 Abbildungen im Text

In den vorigen Mitteilungen wurde gezeigt, daß das schwarze Präzipitat, welches bei der Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf Kalomel entsteht, eine Mercuroamidoverbindung ist, und nicht ein Gemenge von Mercuriamidochlorid und metallischem Quecksilber¹⁾. In trockenem Zustande ist das Präzipitat vollkommen haltbar; auch in einem vor 2¹/₂ Jahren hergestellten Präparat gibt verdünnte angesäuerte Jodkaliumlösung keine Spur Rotfärbung (bei Disproportionierung wäre Mercurisalz entstanden, welches mit Jodkalium rotes Mercurijodid bilden würde).

Nur in Berührung mit der Amidierungsflüssigkeit findet langsam Disproportionierung statt. Es wurde nachgewiesen, daß es das Ammoniak in der Flüssigkeit ist, welches die Disproportionierung hervorruft; beim Chlorid schreitet letztere direkt proportional der Zeit weiter, doch ist sie unabhängig von der Konzentration des Ammoniaks in der Amidierungsflüssigkeit; schon eine Konzentration an Ammoniak von 0,01 n ruft Disproportionierung hervor. Das Chlorammonium in der Amidierungsflüssigkeit beeinflußt dagegen die Disproportionierung nicht²⁾.

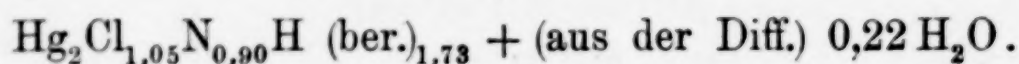
Nun hat man bei dem langjährigen Streit über die Frage, ob das schwarze Präzipitat eine einheitliche Mercuroamidoverbindung oder ein Gemenge einer Mercuriamidoverbindung und metallischem Quecksilber darstellt, anscheinend stets die Analyse und die empirische Formel KANE's: Hg_2ClNH_2 ³⁾ ohne weiteres als richtig angenommen und geglaubt, daß man ein nahezu reines Produkt in Händen hätte; in der Literatur ist nirgendwo zu finden, daß die Analyse KANE's je nachgeprüft, ja sogar nachgerechnet wurde.

¹⁾ E. GLEDITSCH u. TH. F. EGIDIUS, Z. anorg. allg. Chem. 226 (1936), 265.

²⁾ E. GLEDITSCH u. TH. F. EGIDIUS, Z. anorg. allg. Chem. 228 (1936), 249.

³⁾ R. KANE, Liebigs Ann. Chem. 18 (1836), 298.

Bei meinen Untersuchungen auch über andere Mercurioamidoverbindungen benötigte ich eine allgemein brauchbare Analysenmethode und prüfte daher in erster Linie den von KANE verwendeten Analysengang nach. Es stellte sich hierbei aber heraus, daß, abgesehen von den von KANE nicht berücksichtigten Fehlerquellen, die von ihm gefundenen Zahlen nur sehr angenähert dem Verhältnis Hg_2ClNH_2 entsprechen, nämlich:



Der Analysengang KANE's ist folgender: er versetzt eine abgewogene Menge Kalomel mit überschüssigem Ammoniak, kocht kurz auf, filtriert ab, und wiegt das entstandene schwarze Präzipitat zurück; das Cl' im Filtrat bestimmt er durch Fällung mit Silbernitrat und Wägung des Silberchlorides; diese Menge Cl', abgezogen von der im angewandten Kalomel anwesenden, gibt die Menge Cl' im Präzipitat. Im Präzipitate bestimmt er den Amidostickstoff durch Kochen mit Jodkaliumlösung, Einleiten des in Freiheit gesetzten Ammoniaks in überschüssige Salzsäure, Abdampfen und Wägung des Chlorammoniums. Das ganze Quecksilber aus dem angewandten Kalomel soll sich im Präzipitate befinden; zur Kontrolle bestimmt er das Quecksilber im Präzipitate, einmal durch Reduktion mit Zinnchlorür und starker Salzsäure und Wägung des Metalls, ein zweites Mal durch Auflösen in Königswasser, zweimaliger Fällung mit Schwefelwasserstoff und Wägung als Mercurisulfid.

Beim Nachprüfen dieses Analysengangs wurden folgende Fehlerquellen konstatiert:

a) Auch bei nur kurzer Behandlung bei 100° geht Substanz verloren; ein Rückflußkühler ist unbedingt erforderlich.

b) Das Austreiben des Ammoniaks mit Jodkaliumlösung geht nicht quantitativ vor sich; denn mit einem Überschuß von Jodkalium wird das primär entstehende Mercuriodid in Quecksilber und sich im Überschuß lösendes Mercurijodid disproportioniert; letzteres gibt mit Alkali, das sich bei der Reaktion bildet, und Ammoniak bekanntlich das NESSLER'sche Präzipitat, welches Lauge gegenüber beständig ist, so daß ein Teil des Ammoniaks zurückgehalten wird. Zum Entgelt ist aber eine der entstehenden Quecksilberverbindungen mit Wasserdampf flüchtig; beim Wägen des erwarteten Ammoniumchlorides kompensiert vielleicht diese Quecksilberverbindung das nicht-überdestillierte Ammoniak und kann dadurch die zu erwartende Menge Chlorammonium vorgetäuscht werden.

Nach längeren Vorversuchen habe ich dann schließlich folgenden Analysengang ausgearbeitet: eine abgewogene Menge Kalomel (etwa 1,0—3,5 g, entsprechend 2—8 mg-Mol Hg_2Cl_2) wird amidiert, das entstandene schwarze Präzipitat abfiltriert, kurz mit wenig Wasser und darauf mit Alkohol und mit Äther nachgewaschen, im Vakuumexsikkator über NaOH getrocknet und gewogen. Im Filtrate wird Cl' durch Titration bestimmt, meistens nach VOTOCEK¹⁾ mit Mercurinitrat und Nitroprussidnatrium als Indikator. Gegebenenfalls werden minimale Mengen Mercurisalz im Filtrate kolorimetrisch bestimmt als kolloidales Schwefelquecksilber nach PROCTER und SEYMOUR JONES²⁾.

Im Präzipitat wird N bestimmt durch Kochen einer abgewogenen Menge (etwa 0,25 g = etwa 0,5 mg-Mol.) mit 50 mL 0,1 n-Barytlauge, dem 5 mL Natriumsulfidlösung und 5 mL Natriumdisulfidlösung zugesetzt werden, mit Wasserdampf Überleiten des entstehenden Ammoniaks in 20 mL 0,1 n-HCl und Zurücktitrieren des letzteren.

Zur Bestimmung von Hg und von Cl im Präzipitat wird eine abgewogene Menge (ebenfalls etwa 0,25 g) mit 10 mL 0,2 n-Hydrazinsulfatlösung und Ammoniak am Rückflußkühler gekocht, bis alles Metall reduziert ist. Dieses wird als silberglänzendes Metall abgeschieden und durch einen Glasfildertiegel (Korngröße 3) abfiltriert, mit Wasser und zuletzt mit Alkohol und mit Äther gewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet und als Quecksilbermetall gewogen. Im Filtrate wird Cl' wie oben durch Titration bestimmt.

Schließlich wird H im Präzipitat berechnet, entsprechend den gefundenen Mengen N und Cl, und eine eventuelle Differenz gegen 100% als Wasser angenommen. Eine unmittelbare Bestimmung des Wassers oder des Gesamt-Wasserstoffes fand allerdings nicht statt wegen der Schwierigkeit, bei den in Betracht kommenden prozentual geringen Mengen ein zuverlässiges Resultat zu erhalten. Das Wasser ist chemisch gebunden (Konstitutions- oder Hydratwasser); an absoluten Alkohol wird kein Wasser abgegeben. Nach früheren Erfahrungen findet beim Trocknen bei 105° langsame Zersetzung statt.

Wiederholte Kontrollversuche erwiesen diesen Analysengang als zuverlässig.

¹⁾ E. VOTOCEK, KOLTHOFF-MENZEL „Die Maßanalyse“, II. Teil, 274.

²⁾ H. R. PROCTER u. R. A. SEYMOUR JONES, J. Soc. chem. Ind. 30, 404; Chem. Zbl. 1911 I, 1720.

Kontrollversuche

a) Stickstoff: 10 mL. einer etwa 0,1 n-Chlorammoniumlösung wurde mit 50 mL. Barytlauge gekocht und das Ammoniak in Salzsäure eingeleitet; verbraucht 9,40 mL. 0,1 n-HCl.

10 mL. derselben Chlorammoniumlösung mit etwa 0,5 g Kalomel wurden mit 50 mL. Barytlauge und 10 mL. Natriumpolysulfidlösung gekocht und das Ammoniak in Salzsäure eingeleitet; verbraucht 9,39 mL. 0,1 n-HCl.

10 mL. derselben Chlorammoniumlösung mit etwa 0,5 g Kalomel wurden mit Jodkaliumlösung gekocht (KANE) und das Ammoniak in Salzsäure eingeleitet; verbraucht 8,25 mL. 0,1 n-HCl.

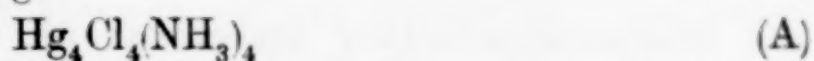
b) Quecksilber und Chlor: Bei der Bestimmung mit Hydrazinsulfat gab das verwendete Kalomel im Mittel 84,80 % Hg (theor. 84,98 %); 15,06 % Cl (theor. 15,02 %).

Vorversuche hatten bereits gezeigt, daß das schwarze Präzipitat bei der Behandlung mit Wasser Chlorammonium abgibt; es lag daher die Vermutung nahe, daß es auch in der Mercurostufe eine Reihe von Amidoverbindungen gibt, analog der Verbindungsreihe in der Mercuristufe: schmelzbares Präzipitat, unschmelzbares Präzipitat, Chlorid der MILLON'schen Base; nachdem nun ein rascher Analysengang zur Verfügung stand, wurde diese Frage untersucht. Dazu wurde Kalomel mit Ammoniak verschiedener Konzentration und gegebenenfalls unter Zugabe von Chlorammoniumlösung amidiert, die erhaltenen Produkte während längerer oder kürzerer Zeit mit Wasser oder mit verdünntem Ammoniak gewaschen oder gegebenenfalls nochmals mit Chlorammoniumlösung behandelt. Alle Behandlungen konnten in einem und demselben Glasfiltertiegel (Korngröße 4) durchgeführt werden, dem nach Bedarf eine bestimmte Menge zur Analyse entnommen wurde; auf diese Weise entgeht man der Verwendung unbekannter Wassermengen beim Überspülen aus dem Reaktionsgefäß auf das Filter. Vor jeder Wägung wurde mit Alkohol und mit Äther nachgewaschen und im Vakuumexsikkator über NaOH getrocknet. Die Glasfiltermasse wurde allerdings etwas angegriffen, aber diese Fehlerquelle erwies sich nicht als störend; zum Rühren wurden nicht Glasstäbe sondern Gummi benutzt: etwa 12 mm eines massiven Gummidrahtes von 2,5 mm Diameter wurden in ein eingeschnürtes Glasrohr eingeklemmt.

Aus diesen Versuchen, von welchen eine Anzahl im analytischen Teil zahlenmäßig ausführlich dargelegt werden, ergab sich, daß folgende Hauptreaktionen stattfinden:

Bei Verwendung einer Lösung, welche etwa 2 n. sowohl an Ammoniak wie auch an Chlorammonium ist, wird NH_3 angelagert

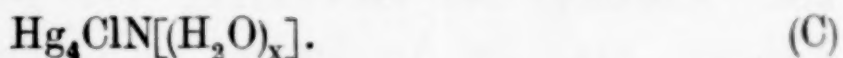
und entsteht die Verbindung



Bei Verwendung von etwa 1 n-Ammoniak ohne Chlorammonium entsteht das übliche Amidochlorid



Bei der Behandlung von entweder Verbindung (A) oder (B) mit Wasser, oder besser mit verdünntem Ammoniak, entsteht die Verbindung



(Der Übersichtlichkeit wegen benutzte ich durchweg die Formeln mit 4 Hg-Atomen, ohne dabei angeben zu wollen, daß die Verbindungen tatsächlich diese Molekulargröße besitzen.)

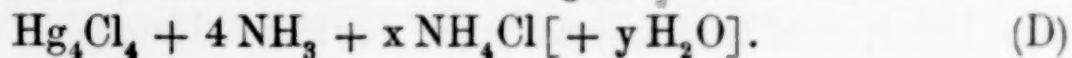
Verbindungen (B) und (C) lassen sich durch Behandeln mit ammoniakalischer Chlorammoniumlösung wieder in Verbindung (A) überführen.

Bei Verwendung von etwa 2 n-Ammoniak ohne Chlorammoniumzugabe entsteht ein Zwischenprodukt zwischen Verbindungen (A) und (B), welche sich durch sehr vorsichtige Behandlung mit verdünntem Ammoniak in Verbindung (B) überführen läßt.

Bei stufenweiser Behandlung von Verbindung (A) mit Wasser oder mit verdünntem Ammoniak, oder von Verbindung (C) mit ammoniakalischer Chlorammoniumlösung, und graphischer Aufzeichnung der Gewichts-Ab- bzw. -Zunahmen, wird nirgends ein Knick gefunden, auch nicht an der der Verbindung (B) entsprechenden Stelle (vgl. Abb. 3, S. 111).

Äußerlich lassen sich die Verbindungen nicht unterscheiden, sie können alle von olivgrün bis tiefschwarz aussehen, je nach der Verteilung.

Man kann die Verbindungen (A), (B) und (C) und alle ihre Zwischenstufen zusammenfassen in der allgemeinen Formel:



In Verbindung (A) ist: $x = 0$, $y = 0$.

In Verbindung (B) ist: $x = -2$, $y = 0$.

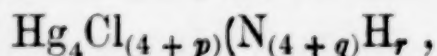
In Verbindung (C) (Anhydrid) ist: $x = -3$, $y = 0$.

Unter den angegebenen Bedingungen verlaufen obengenannte Hauptreaktionen zu etwa 90—95%. Daneben findet man folgende konstante Abweichungen, welche wohl Nebenreaktionen zuzuschreiben sind:

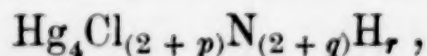
1. Nach obiger allgemeinen Formel (D) mußten die Anzahl Cl-Atome und N-Atome stets gleich sein. Man findet aber durchweg einen kleinen Überschuß an Cl-Atomen gegenüber N-Atomen.

Es läßt sich dieses erklären durch die Annahme, daß entweder der Amidierungsvorgang umkehrbar ist, so daß immer ein gewisser Teil des verwendeten Kalomels unverändert bleiben muß; oder dadurch, daß eine kleine Menge einer beständigen teilweis-amidierten Verbindung gebildet wird, z. B. von der Formel $\text{Hg}_4\text{Cl}_4\text{NH}_3$ oder $\text{Hg}_4\text{Cl}_3\text{NH}_2$. Es scheiterten die Versuche, ein Produkt mit einem größeren Überschuß an Cl-Atomen gegenüber N-Atomen zu erhalten. Dagegen sind, allerdings bei Verwendung von genügend fein zerriebenem Kalomel, nach der Amidierung auch unter dem Mikroskop keine Spuren von unverändertem Kalomel zu erkennen. Beim Waschen mit Wasser ist das Filtrat ganz wenig alkalisch, was wiederum auf eine umkehrbare Reaktion hindeutet.

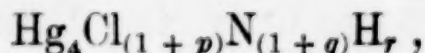
2. Es wird stets ein kleiner Überschuß an Chlorammonium aufgenommen, d. h. statt Verbindung (A) findet man



statt Verbindung (B) findet man



und statt Verbindung (C) findet man



wobei p und q beide schwanken können zwischen 0,03 und 0,20 (p ist immer $> q$, vgl. unter 1.).

Diese beiden Abweichungen 1. und 2. findet man ebenfalls bei der Analyse KANE's, wenn man seine Analyse genau berechnet, wieder (vgl. oben S. 98).

3. Es geht bei der Amidierung immer etwas Hg verloren, und

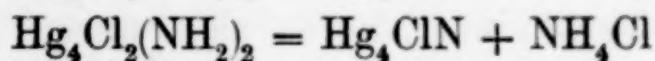
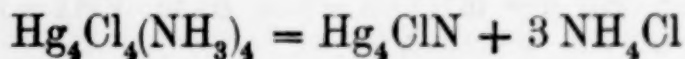
4. unter Umständen findet geringe Disproportionierung statt, unter dem Mikroskop erkenntlich an der Rotfärbung beim Behandeln des Präzipitats mit angesäuerter Jodkaliumlösung.

Nun wird nach Amidierung mit chlorammoniumhaltiger Lösung die Disproportionierung verhältnismäßig größer gefunden, während dabei gleichzeitig der Hg-Verlust verhältnismäßig geringer ist. Diese Tatsache stimmt aber anscheinend nicht überein mit dem früher Gefundenen, daß nämlich die Disproportionierung ausschließlich vom Ammoniak in der Amidierungsflüssigkeit hervorgerufen wird, aber vom Chlorammoniumgehalt nicht beeinflusst wird; außerdem läßt sich eigentlich eher ein paralleles Ansteigen von Disproportionierung und Hg-Verlust erwarten. Folgendes erklärt diese scheinbare Anomalie:

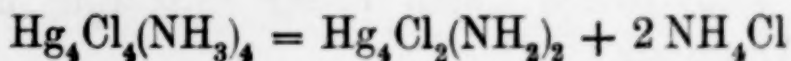
Bei der Behandlung mit angesäuerter Jodkaliumlösung zeigt die Rotfärbung primär die Anwesenheit von Mercurisalz und damit sekundär die stattgefundene Disproportionierung an. Falls Disproportionierung allerdings stattgefunden hat, aber gerade die dabei entstandene Mercuriverbindung aus dem Präzipitat herausgelöst ist, so gibt folglich die Jodkaliumlösung keine Rotfärbung und wird dadurch vorgetäuscht, daß keine Disproportionierung stattgefunden hat. Dieser Fall liegt nun gerade vor: es findet bei der Amidierung stets eine geringe Disproportionierung statt, welche nur abhängig ist von der Dauer der Amidierung; in der rein-ammoniakalischen Amidierungsflüssigkeit (abgesehen vom geringen Gehalt an Chlorammonium, welches bei der Reaktion selber entsteht) ist die kleine Menge bei der Disproportionierung gebildetes Mercurisalz löslich: daher Hg-Verlust im Präzipitat, aber keine Rotfärbung mit Jodkaliumlösung und anscheinend keine Disproportionierung. In der stark chlorammoniumhaltigen Amidierungsflüssigkeit ist dagegen das bei der Disproportionierung gebildete Mercurisalz nicht, oder nur wenig löslich: daher geringerer Hg-Verlust im Präzipitat und Rotfärbung mit Jodkaliumlösung.

Nachdem diese Tatsache erkannt war, konnten geringe Mengen einer Mercuriverbindung im Amidierungsfiltrate nachgewiesen werden, und zwar quantitativ in angenähert der zu erwartenden Menge. Eine entsprechende Menge Quecksilbermetall bleibt dann folglich als Verunreinigung im Präzipitat zurück.

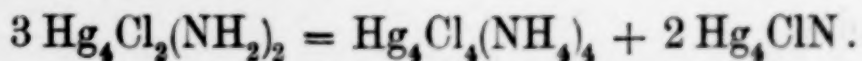
Es ist mir nun nicht gelungen, diese Nebenreaktionen zu beseitigen und eine bessere Ausbeute der resp. Hauptreaktionen als bis zu 90—95% zu erreichen. Allerdings reicht diese Konzentration zum Erhalten eines zuverlässigen Röntgendiagramms aus. Denn, wie leicht ersichtlich, können sowohl Verbindung (A) wie auch (B) aufgefaßt werden als ein Gemenge von Verbindung (C) mit Chlorammonium:



oder Verbindung (A) kann aufgefaßt werden als ein Gemenge von Verbindung (B) mit Chlorammonium:



oder Verbindung (B) kann aufgefaßt werden als ein Gemenge der Verbindungen (A) und (C):



Über die Frage, ob nun einheitliche chemische Verbindungen oder Gemenge vorliegen, vermag das Röntgendiagramm Auskunft zu geben.

Durch freundliche Vermittlung des Herrn Prof. Dr. L. VEGARD wurden im hiesigen physikalischen Institute eine Anzahl Röntgenaufnahmen gemacht, und zwar von wenigstens zwei verschiedenen

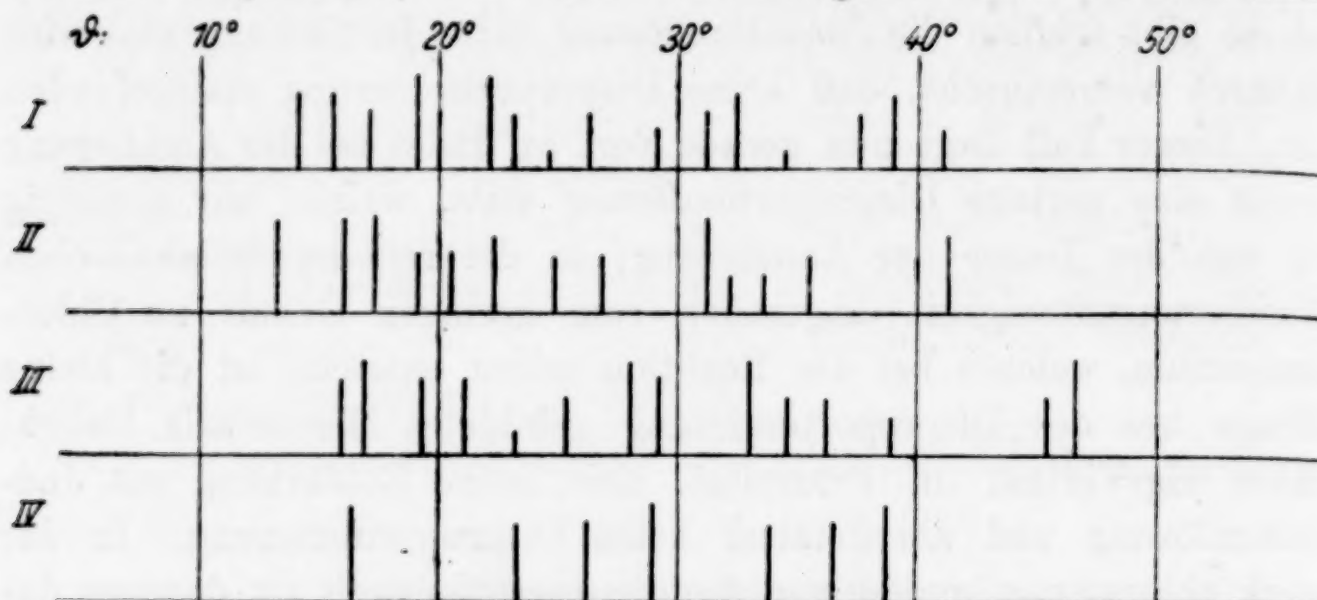


Abb. 1. Röntgendiagramme
von I = Verb. A, II = Verb. B, III = Verb. C, IV = Chlorammonium

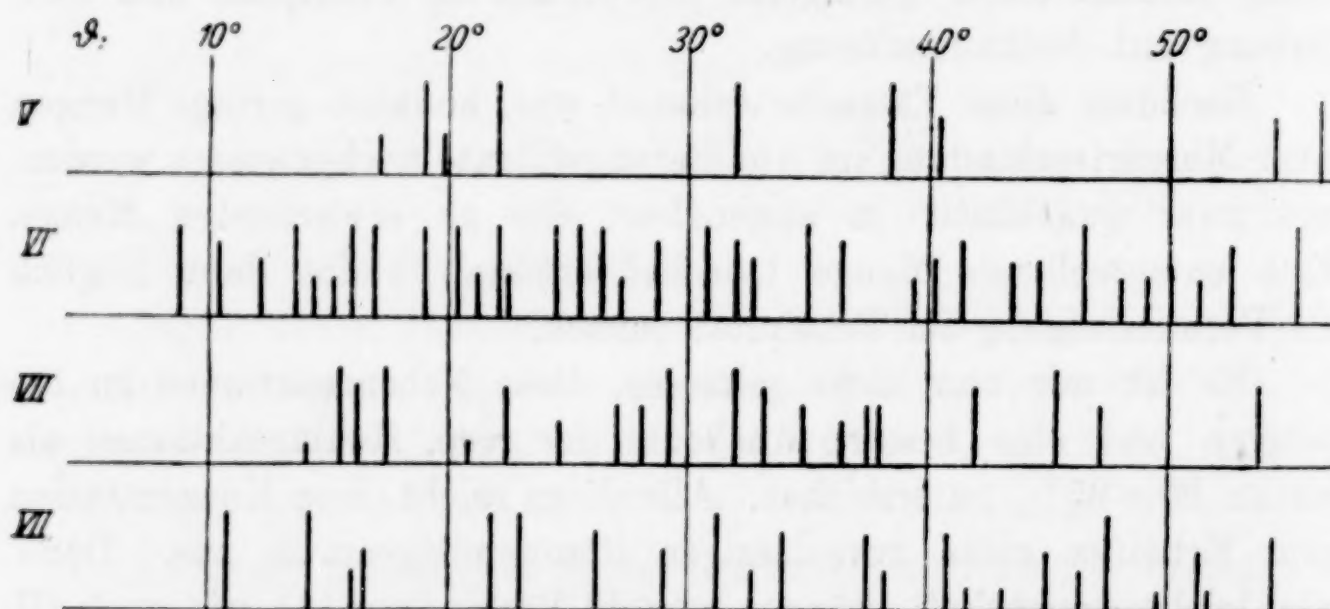


Abb. 2. Röntgendiagramme
von V = schmelzbares Präzipitat, VI = unschmelzbares Präzipitat,
VII = Chlorid der MILLON'schen Base, VIII = Kalomel

Präparaten jeder Verbindung; unter sich waren diese — wie zu erwarten — identisch. In der Abb. 1 sind bzw. unter I, II und III die Diagramme der Präparate 53a (A), 59b (B) und 55d (C) wiedergegeben; die analytischen Daten dieser Präparate finden sich im analytischen Abschnitt.

Wie sofort ersichtlich, sind die drei Diagramme voneinander gänzlich verschieden; noch sind Linien des NH_4Cl -Diagramms (IV) darin zu finden.

In der ersten Mitteilung¹⁾ wurde eine Abbildung der Röntgendiagramme von Mercuri- und von Mercuroamidochlorid veröffentlicht, welche aber nicht besonders deutlich war. Daher werden an dieser Stelle in Abb. 2 die Diagramme der den Verbindungen (A), (B) und (C) entsprechenden Mercuriamidoverbindungen (V, VI und VII) zum Vergleich hinzugefügt. Die Mercuripräparate wurden nach den üblichen Vorschriften hergestellt, aber nicht analysiert.

Die Diagramme II der Verbindung (B) $(\text{Hg}_4\text{Cl}_2\text{NH}_2)_2$ und VI des unschmelzbaren Präzipitates $[\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{NH}_2)_2]$, sowie auch III der Verbindung (C) $[\text{Hg}_4\text{ClN}, (\text{H}_2\text{O})_x]$ und VII des Chlorids der MILLON'schen Base $(\text{Hg}_2\text{ClN}, \text{H}_2\text{O})$ sind vollständig verschieden. Beim Vergleich der Diagramme I der Verbindung (A) $[\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{NH}_4)_4]$ und V des schmelzbaren Präzipitates $[\text{Hg}_2\text{Cl}_4(\text{NH}_4)_4]$ könnte man denken, daß die Linien vom Diagramm V sich auch im Diagramm I vorfinden, und daß also Verbindung (A) ein Gemenge von schmelzbarem Präzipitat und einer weiteren Substanz (metallischem Quecksilber?) wäre. Die Probe mit Jodkaliumlösung zeigt aber unbedingt das Gegenteil. Die Ähnlichkeit der beiden Röntgendiagramme kann natürlich ebensogut auf ganz zufälligen Gründen beruhen.

Zum Schluß wird unter VIII das Röntgendiagramm des Kalomels wiedergegeben. Auch dieses zeigt sich als vollständig verschieden von denen der Amidoderivate.

Experimenteller und analytischer Teil

Beispielsweise werden einige Versuchsreihen zahlenmäßig ausführlich dargelegt, und zwar diejenigen, denen die Präparate, von welchen Röntgendiagramme aufgenommen wurden, entnommen sind.

Versuchsreihe 53

a) 3,5474 g Hg_2Cl_2 amidiert mit einer Mischung von 15 mL. etwa 4 n- NH_3 + 15 mL. etwa 5 n- NH_4Cl , 10 Minuten, Zimmertemperatur, ergaben:

3,8081 g, wovon Hg: 78,92%, Cl: 14,35%, N: 5,46% (Präp. 53a).

b) 3,1887 g Präp. 53a viermal je 10 Minuten mit 25 mL. etwa 2 n- NH_3 gewaschen. Gesamtfiltrat enthält 69,44 mL. 0,1 n- Cl' . Blieben:

2,8176 g, wovon Hg: 88,49%, Cl: 7,12%, N: 2,78% (Präp. 53b).

c) 2,2104 g Präp. 53b dreimal wie oben gewaschen. Filtrat enthält 15,78 mL. 0,1 n- Cl' . Blieben:

2,1403 g, wovon Hg: 91,05%, Cl: 4,64%, N: 1,82% (Präp. 53c).

d) 1,5422 g Präp. 53c zweimal wie oben gewaschen. Filtrat enthält 2,16 mL. 0,1 n- Cl' . Blieben:

1,5364 g, wovon Hg: 91,35%, Cl: 4,145%, N: 1,60% (Präp. 53d).

¹⁾ E. GLEDITSCH u. TH. F. EGIDIUS, Z. anorg. allg. Chem. **226** (1936), 271.

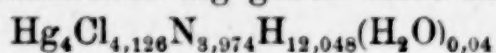
Auf Molgewicht (mit Hg_4) umgerechnet geben diese Zahlen:

		Hg	Cl	N	Diff. (H + H_2O)
a)	944,28 g Hg_4Cl_4	802,44 g	141,84 g		
	1013,68 g Präp. 53a	800,00 g	145,45 g	55,35 g	12,88 g
		2,44 g			

Die verlorenen 2,44 g Hg sind nach Disproportionierung als gelöstes Mercurisalz ins Filtrat geraten. Eine gleiche Menge Hg befindet sich deshalb als metallisches, nichtgebundenes Hg im Präparat, also:

met. Hg	geb. Hg
2,44 g	797,56 g

Abgesehen vom metallischen Hg geben diese Zahlen das Verhältnis:



entsprechend der Zusammensetzung:

		Hg	Cl	N	H	H_2O	%
Hg-Metall. .	2,44 g	2,44					0,24
Hg_4Cl_4 . . .	35,67 g	30,31	5,36				3,52
$\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{NH}_3)_4$	968,01 g	767,25	135,61	53,58	11,57		95,49
NH_4Cl . . .	6,76 g		4,48	1,77	0,51		0,67
H_2O	0,80 g					0,80	0,08
	1013,68 g	800,00	145,45	55,35	12,08	0,80	100,00

Statt Hg_4Cl_4 kann eine entsprechende Menge nur teilweise amidiertes Salz zugegen sein, mit gleichzeitig entsprechend weniger $\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{NH}_3)_4$. Das Amidochlorid ist möglicherweise zu einem geringen Teil disproportioniert. [Obiges Präparat 53b lieferte Röntgendiagramm I ($\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{NH}_3)_4$).

	met. Hg	geb. Hg	Cl	N	Diff. (H + H_2O)
b) 1013,68 g Präp. 53a	2,44 g	797,56 g	145,45 g	53,35 g	12,88 g
895,72 g Präp. 53b		792,64 g	63,80 g	24,70 g	14,58 g
wovon:	9,80 g	782,84 g			

(Verlust an Cl: 81,65 g, im Filtrat gef. 78,28 g)

Verhältnis: $\text{Hg}_4\text{Cl}_{1,844}\text{N}_{1,808}\text{H}_{3,268}(\text{H}_2\text{O})_{0,647}$ entsprechend der Zusammensetzung:

		Hg	Cl	N	H	H_2O	%
Hg-Metall . . .	9,80 g	9,80					1,09
Hg_4Cl_4	8,30 g	7,05	1,25				0,93
Hg-Amidoverb. .	866,21 g	775,79	62,55	24,70	3,17		96,71
H_2O	11,41 g					11,41	1,27
	895,72 g	792,64	63,80	24,70	3,17	11,41	100,00

	met. Hg	geb. Hg	Cl	N	Diff. (H + H_2O)
c) 895,72 g Präp. 53b	9,80 g	782,84 g	63,80 g	24,70 g	14,58 g
868,40 g Präp. 53c		790,68 g	40,30 g	15,80 g	21,62 g
wovon:	11,76 g	778,92 g			

(Verlust an Cl: 23,50 g, im Filtrat gef. 22,68 g)

Verhältnis: $\text{Hg}_4\text{Cl}_{1,172}\text{N}_{1,160}\text{H}_{0,652}(\text{H}_2\text{O})_{1,286}$ entsprechend der Zusammensetzung:

		Hg	Cl	N	H	H ₂ O	%
Hg-Metall . . .	11,76 g	11,76					1,35
Hg ₄ Cl ₄	2,75 g	2,34	0,41				0,32
Hg-Amidoverb..	832,90 g	776,58	39,89	15,80	0,63		95,91
H ₂ O	20,99 g					20,99	2,42
	868,40 g	790,68	40,30	15,80	0,63	20,99	100,00

	met. Hg	geb. Hg	Cl	N	Diff. (H + H ₂ O)
d) 868,40 g Präp. 53 c	11,76 g	778,92 g	40,30 g	15,80 g	21,62 g
865,12 g Präp. 53 d		790,32 g	35,93 g	13,87 g	25,00 g
wovon:	12,12 g	778,20 g			

(Verlust an Cl: 4,37 g, im Filtrat gef. 4,28 g)

Verhältnis: Hg₄Cl_{1,044}N_{1,020}H_{0,104}(H₂O)_{1,431} entsprechend der Zusammen-
setzung:

		Hg	Cl	N	H	H ₂ O	%
Hg-Metall. .	12,12 g	12,12					1,40
Hg ₄ Cl ₄ . . .	5,50 g	4,67	0,83				0,64
Hg ₄ ClN. . .	821,22 g	773,53	34,18	13,51			94,92
NH ₄ Cl . . .	1,38 g		0,92	0,36	0,10		0,16
H ₂ O	24,90 g					24,90	2,88
	865,12 g	790,32	35,93	13,87	0,10	24,90	100,00

Die prozentuale Zusammensetzung der vier Präparate dieser Versuchs-
reihe nebeneinander aufgetragen:

	a	b	c	d
Hg-Metall.	0,24	1,09	1,35	1,40
Hg ₄ Cl ₄	3,52	0,93	0,32	0,64
Hg-Amidoverb. + NH ₄ Cl .	96,16	96,71	95,91	95,08
H ₂ O	0,08	1,27	2,42	2,88

zeigt folgendes:

Präparat d enthält kein Mercurisalz (Jodkaliumprobe); die stattgefundene
Disproportionierung hat also etwa die 3% nicht überschritten.

Die Menge nicht- oder teilweis-amidiertes Salz nimmt mit der fort-
schreitenden Behandlung mit Ammoniak ab, erreicht aber den Nullpunkt nicht.

Der Wassergehalt nimmt stetig zu, erreicht aber kaum das Verhältnis
1,5 Mol H₂O auf vier Hg-Atome, so daß anzunehmen wäre, daß eine Ver-
bindung Hg₄ClN, 1,5 H₂O vorliegt, oder eine Mischung Hg₄ClN, H₂O + Hg₄ClN,
2 H₂O. Die Verbindung Hg₄Cl₄(NH₃)₄ dagegen enthält kein Hydratwasser.

Versuchsreihe 55

a) 3,7138 g Hg₂Cl₂ amidiert mit 30 mL. etwa 3 n-NH₃, 10 Minuten, Zimmer-
temperatur. Filtrat enthält 54,02 mL. 0,1 n-Cl'. Ergaben:

3,6299 g, wovon Hg: 83,93%, Cl: 10,07%, N: 3,93% (Präp. 55 a).

b) 2,8826 g Präp. 55 a zehnmal je 10 Minuten mit 20 mL. etwa 2 n-NH₃
gewaschen. Filtrat enthält 39,62 mL. 0,1 n-Cl'. Blieben:

2,6587 g, wovon Hg: 90,66%, Cl: 4,28%, N: 1,61% (Präp. 55 b).

c) 2,0980 g Präp. 55 b zweimal wie oben gewaschen. Im Filtrat Spur Cl. Blieben:

2,0938 g, wovon Hg: 90,78%, Cl: 4,14%, N: 1,595% (Präp. 55 c).

d) 1,0016 g Präp. 55 c mit 10 mL. absolutem Alkohol 24 Stunden im Exsikkator gestanden: keine Gewichtsänderung. Nach weiteren zwei Wochen im Exsikkator blieben:

0,9971 g, wovon Hg: 91,12%, Cl: 4,07%, N: 1,546% (Präp. 55 d).

Auf Molgewicht umgerechnet geben diese Zahlen:

	met. Hg	geb. Hg	Cl	N	Diff. (H + H ₂ O)
a) 944,28 g Hg ₄ Cl ₄	802,44 g		141,84 g		
922,26 g Präp. 55 a	774,66 g		92,96 g	36,30 g	19,04 g
wovon:	27,78 g	746,88 g			
(Verlust an Cl: 48,88 g, im Filtrat gef. 48,70 g)					

Verhältnis: Hg₄Cl_{2,816}N_{2,748}H_{7,168}(H₂O)_{0,734} entsprechend der Zusammensetzung:

		Hg	Cl	N	H	H ₂ O	%
Hg-Metall . . .	27,78 g	27,78					3,01
Hg ₄ Cl ₄	7,02 g	5,98	1,06				0,76
Hg-Amidoverb. .	875,65 g	740,90	91,90	36,30	6,63		94,89
H ₂ O	12,41 g					12,41	1,34
	922,86 g	774,66	92,96	36,30	6,63	12,41	100,00

	met. Hg	geb. Hg	Cl	N	Diff. (H + H ₂ O)
b) 922,26 g Präp. 55 a	27,78 g	746,88 g	92,96 g	36,30 g	19,04 g
851,28 g Präp. 55 b		771,80 g	36,46 g	13,70 g	29,32 g
wovon:	30,64 g	741,16 g			

(Verlust an Cl: 56,50 g, im Filtrat gef. 46,00 g)

Verhältnis: Hg₄Cl_{1,112}N_{1,060}H_{0,392}(H₂O)_{1,746} entsprechend der Zusammensetzung:

		Hg	Cl	N	H	H ₂ O	%
Hg-Metall . . .	30,64 g	30,64					3,60
Hg ₄ Cl ₄	11,34 g	9,64	1,70				1,33
Hg-Amidoverb. .	780,25 g	731,52	34,76	13,70	0,27		91,66
H ₂ O	29,05 g					29,05	3,41
	851,28 g	771,80	36,46	13,70	0,27	29,05	100,00

	met. Hg	geb. Hg	Cl	N	Diff. (H + H ₂ O)
c) 851,28 g Präp. 55 b	30,64 g	741,16 g	36,46 g	13,70 g	29,32 g
849,58 g Präp. 55 c		771,24 g	35,22 g	13,56 g	29,56 g
wovon:	31,20 g	740,04 g			

(Verlust an Cl: 1,24 g, im Filtrat nicht nachweisbar.)

Verhältnis: Hg₄Cl_{1,088}N_{1,060}H_{0,368}(H₂O)_{1,764} entsprechend der Zusammensetzung:

		Hg	Cl	N	H	H ₂ O	%
Hg-Metall	31,20 g	31,20					3,67
Hg ₄ Cl ₄	6,10 g	5,18	0,92				0,72
Hg-Amidoverb. . .	782,97 g	734,86	34,30	13,56	0,25		92,16
H ₂ O	29,31 g					29,31	3,45
	849,58 g	771,24	35,22	13,56	0,25	29,31	100,00

	met. Hg	geb. Hg	Cl	N	Diff. (H + H ₂ O)
d) 849,58 g Präp. 55 c	31,20 g	740,04 g	35,22 g	13,56 g	29,56 g
845,76 g Präp. 55 d		770,70 g	34,40 g	13,08 g	27,58 g
wovon:	31,74 g	738,96 g			

Verhältnis: $\text{Hg}_4\text{Cl}_{1,056}\text{N}_{1,016}\text{H}_{0,104}(\text{H}_2\text{O})_{1,656}$ entsprechend der Zusammensetzung:

		Hg	Cl	N	H	H ₂ O	%
Hg-Metall	31,74 g	31,74					3,75
Hg ₄ Cl ₄	8,70 g	7,39	1,31				1,03
Hg ₄ ClN	776,66 g	731,57	32,32	12,77			91,83
NH ₄ Cl	1,17 g		0,77	0,31	0,09		0,15
H ₂ O	27,49 g					27,49	3,25
	845,76 g	770,70	34,40	13,08	0,09	27,49	100,00

[Obiges Präparat 55 d lieferte Röntgendiagramm III (Hg_4ClN , x H_2O).]

Die prozentuale Zusammensetzung der vier Präparate dieser Versuchsreihe nebeneinander aufgetragen:

	a	b	c	d
Hg-Metall.	3,01	3,60	3,67	3,75
Hg ₄ Cl ₄	0,76	1,33	0,72	1,03
Hg-Amidoverb. + NH ₄ Cl .	94,89	91,66	92,16	91,97
H ₂ O	1,34	3,41	3,45	3,25

zeigt folgendes:

Die Disproportionierung hat bereits bei der Amidierung stattgefunden und ist beim Waschen nur noch wenig weitergeschritten. Die Disproportionierung beträgt hier über 8%.

Die Menge nicht- oder teilweis-amidiertes Salz erreicht beim Amidieren mit Ammoniak ohne Chlorammoniumzugabe anscheinend sofort ein Gleichgewicht, welches bei etwa 1% liegt.

Der Wassergehalt nimmt zu, bis etwa die Hg_4ClN -Stufe erreicht ist (bei 55 b) und bleibt dann nahezu konstant zwischen 1,5 und 2 Mol Wasser auf vier Hg-Atome, was wiederum auf Bildung der Verbindung Hg_4ClN , 1,5 H_2O oder einer Mischung der Verbindungen Hg_4ClN , H_2O und Hg_4ClN , 2 H_2O hindeutet. Das Wasser scheint jedenfalls zum größten Teil chemisch gebunden zu sein (Konstitutions- oder Hydratwasser), und läßt sich nicht durch Trocknen entfernen.

Versuchsreihe 59

a) 3,6983 g Hg_2Cl_2 amidiert mit 30 mL etwa 2 n- NH_3 , 10 Minuten, Zimmertemperatur. Filtrat enthält 53,18 mL 0,1 n-Cl'. Ergaben:

3,6504 g, wovon Hg: 84,23%, Cl: 10,03%, N: 3,69% (Präp. 59 a).

b) 2,6217 g Präp. 59a fünfmal je 10 Minuten mit 20 mL. Wasser gewaschen. Filtrat enthält 12,22 mL. 0,1 n-Cl' und 1,67 mL. 0,1 n-OH' (als NH_4OH). Es blieben:

2,5468 g, wovon Hg: 86,57%, Cl: 8,215%, N: 3,013% (Präp. 59b).

Auf Molgewicht umgerechnet geben diese Zahlen:

	met. Hg	geb. Hg	Cl	N	Diff. (H + H_2O)
a) 944,28 g Hg_4Cl_4	802,44 g		141,84 g		
932,04 g Präp. 59a	785,08 g		93,54 g	34,40 g	19,02 g
wovon:	17,36 g	767,72 g			

Verlust an Cl: 48,30 g, im Filtrat gef. 48,14 g.

Verhältnis: $\text{Hg}_4\text{Cl}_{2,756}\text{N}_{2,568}\text{H}_{6,480}(\text{H}_2\text{O})_{0,742}$ entsprechend der Zusammensetzung:

		Hg	Cl	N	H	H_2O	%
Hg-Metall . . .	17,36 g	17,36					1,86
Hg_4Cl_4	42,46 g	36,08	6,38				4,56
Hg-Amidoverb. .	859,10 g	731,64	87,16	34,40	5,90		92,17
H_2O	13,12 g					13,12	1,41
	932,04 g	785,08	93,54	34,40	5,90	13,12	100,00

	met. Hg	geb. Hg	Cl	N	Diff. (H + H_2O)
b) 932,04 g Präp. 59a	17,36 g	767,72 g	93,54 g	34,40 g	19,02 g
905,44 g Präp. 59b		783,98 g	74,40 g	27,47 g	19,59 g
wovon:	18,46 g	765,52 g			

Verlust an Cl: 19,14 g, im Filtrat gef. 15,40 g,

Verlust an N: 6,93 g, im Filtrat gef. 6,92 g.

Verhältnis: $\text{Hg}_4\text{Cl}_{2,200}\text{N}_{2,056}\text{H}_{4,368}(\text{H}_2\text{O})_{0,897}$ entsprechend der Zusammensetzung:

		Hg	Cl	N	H	H_2O	%
Hg-Metall . . .	18,46 g	18,46					2,04
Hg_4Cl_4	32,43 g	36,08	6,38				3,58
$\text{Hg}_4\text{Cl}_2(\text{NH}_2)_2$. .	832,66 g	737,96	65,22	25,77	3,71		91,96
NH_4Cl	6,50 g		4,31	1,70	0,49		0,72
H_2O	15,39 g					15,39	1,70
	905,44 g	783,98	74,40	27,47	4,20	15,39	100,00

[Obiges Präparat 59b lieferte Röntgendiagramm II ($\text{Hg}_4\text{Cl}_2(\text{NH}_2)_2$).]

Die Zahlen dieser Versuchsreihe zeigen, daß die Verbindung $\text{Hg}_4\text{Cl}_2(\text{NH}_2)_2$ bis zu 1 Molekül Hydratwasser auf 4 Hg-Atome enthält. Auch die Analyse KANE's gibt bei genauer Berechnung einen Wassergehalt (etwa 0,5 Mol Wasser auf 4 Hg-Atome). Man findet folgende Regelmäßigkeit:

Stufe $\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_4$: kein Hydratwasser

Stufe $\text{Hg}_4\text{Cl}_2(\text{NH}_2)_2$: 0,5 bis 1 Mol Wasser

Stufe Hg_4ClN : 1,5 bis 2 Mol Wasser.

Zum Schluß eine typische Kurve, welche die Gewichtsabnahmen bei stufenweiser Behandlung eines amidierten Präparates (Nr. 38)

mit verdünntem Ammoniak zeigte. Es wurde amidiert mit Ammoniak und Chlorammoniumlösung; wegen Chlorammonium-Anlagerung steigt das Gewicht zunächst über die der Verbindung $\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{NH}_3)_4$ entsprechenden Zahl. Die Kurve sinkt zuletzt, wegen Verlust an Hg infolge Herauslösung von Mercurisalz nach stattgefundener Disproportionierung, bis unter die der Verbindung Hg_4ClN , $1,5 \text{ H}_2\text{O}$ entsprechenden Zahl. Einen deutlichen Knick an einer der Zwischenverbindungen entsprechenden Stelle zeigt die Kurve nicht.

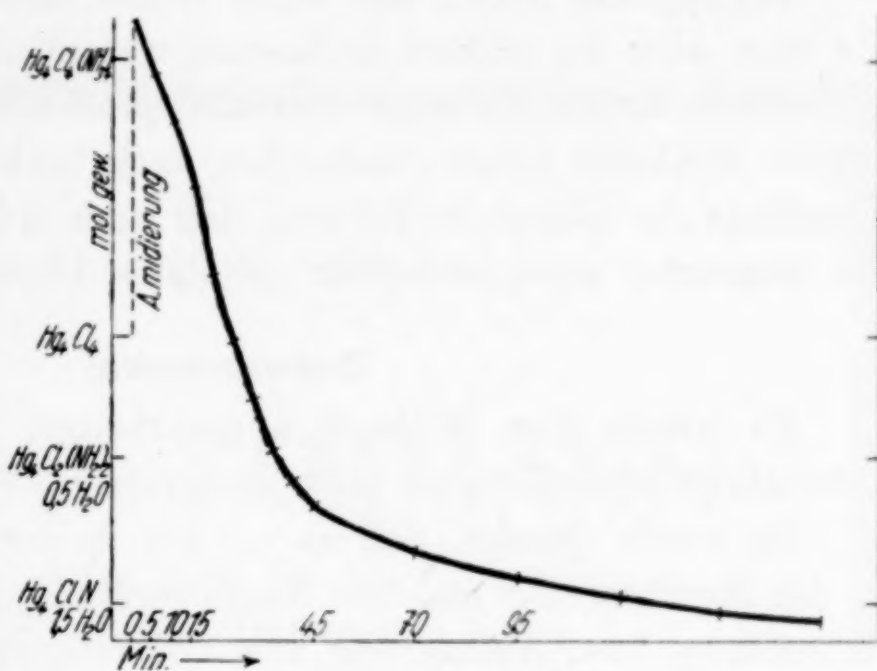


Abb. 3

Über die Konstitution der Mercuro-Amidoverbindungen

Wo das Verhalten der untersuchten Mercuroverbindungen dem Ammoniak gegenüber dem der entsprechenden Mercuriverbindungen vollständig analog ist, wie auch das Verhalten der analogen Mercuro-Amido- und Mercuri-Amidoverbindungen dem Wasser und Chlorammonium gegenüber, darf man wohl annehmen, daß auch die Konstitution dieser Mercuro- und Mercuriverbindungen eine analoge ist, wobei das zweiwertige Ion $-\text{Hg}-$ der Mercuriverbindungen in den Mercuroverbindungen durch die zweiwertige Gruppe $-\text{Hg}-\text{Hg}-$ ersetzt wird.

Über die Konstitution der Mercuri-Amidoverbindungen bestehen zwei Meinungen: RAMMELSBERG¹⁾ und mit ihm PESCI²⁾ fassen alle als Derivate eines Radikals $\begin{matrix} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{matrix} = \text{N}^v-$, d. h. mit fünfwertigem Stickstoff auf, c. q. als Doppelverbindungen solcher Derivate mit Ammoniumsalz, und nehmen an, daß der Säurerest, c. q. Hydroxyl an Stickstoff gebunden ist. HOFMANN und MARBURG³⁾ und später FRANKLIN⁴⁾

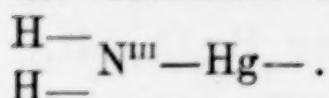
¹⁾ C. RAMMELSBERG, J. prakt. Chem. 38 (1888), 558.

²⁾ L. PESCI, Z. anorg. Chem. 21 (1899), 361.

³⁾ K. A. HOFMANN u. E. C. MARBURG, Liebigs Ann. Chem. 305 (1899), 191; Z. anorg. Chem. 23 (1900), 126.

⁴⁾ E. C. FRANKLIN, J. Amer. chem. Soc. 27 (1905), 827; 29 (1907), 35.

dagegen gehen vom dreiwertigen Stickstoff aus und nehmen an, daß der Säurerest c. q. Hydroxyl an Quecksilber gebunden sei, also



Vorliegende Arbeit hat keine neuen Momente gebracht, welche die eine oder die andere Auffassung wesentlich beeinflussen könnten.

Nach der Entstehungsweise aus Quecksilbersalz und Ammoniak, welche Reaktion unter Umständen auch umkehrbar ist, scheint mir allerdings die spätere Auffassung, daß auch in den Amidoverbindungen der Säurerest an Quecksilber gebunden bleibt, weniger gezwungen.

Zusammenfassung

Es wurde eine Methode ausgearbeitet, um Hg, Cl und NH_3 nebeneinander auf rasche und zuverlässige Weise zu bestimmen.

Es wurde gezeigt, daß es — wie in der Mercurireihe — auch in der Mercuroreihe mehrere Amidoverbindungen gibt, welche durch Abspaltung bzw. Anlagerung von Chlorammonium ineinander übergehen können. Infolge von Nebenreaktionen ließen sich aber die Verbindungen nicht vollständig rein darstellen.

Es wurden die Verbindungen $\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{NH}_3)_4$, $\text{Hg}_4\text{Cl}_2(\text{NH}_2)_2$, $(\text{H}_2\text{O})_x$ und Hg_4ClN , $(\text{H}_2\text{O})_x$ bis über 90% rein dargestellt und Röntgenogramme dieser Präparate aufgenommen. Letztere zeigten durch ihre Verschiedenheit, daß es sich nicht etwa um Gemenge, sondern um chemisch einheitliche Verbindungen handelt.

Zur Fortsetzung dieser Arbeit erhielt ich 1937 von der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu Oslo aus dem Nansenfonds abermals ein Stipendium, wofür ich dem Direktorium zu aufrichtigem Dank verpflichtet bin.

Der Direktorin des Chemischen Institutes, Prof. Dr. ELLEN GLEDITSCH, möchte ich auch an dieser Stelle für ihr fortwährendes Interesse an dieser Arbeit, für wertvolle Ratschläge und für die Überlassung von Institutsmitteln von Herzen danken.

Oslo-Blindern, Chemisches Institut der Universität, anorganische Abteilung.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. September 1938.